

**INSTALAȚIE ȘI METODĂ
DE SINTEZĂ HIDROTERMALĂ
A OXIZILOR CU STRUCTURĂ
DELAFOSITICĂ DE TIPUL
 $\text{CuM}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_2$ PE BAZĂ DE METALE
DE TRANZIȚIE**

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Daniel Horațiu Ursu

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof. dr. fiz. Ioan Grozescu
Prof.dr.ing. Ioan Lazău
CP dr. hab. Emil Rusu
Prof.dr. Daniel Vizman

Ziua susținerii tezei: 27.09.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2012

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat de față a fost elaborată pentru obținerea titlului de doctor în științe și este rezultatul unei munci în echipă pe care am desfășurat-o în cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată și în cadrul Universității de Vest din Timișoara- Facultatea de Fizică.

Vreau să-i mulțumesc în mod deosebit domnului **Prof. dr. Fiz. Ioan Grozescu** care m-a coordonat cu profesionalism și care a știut să mă călăuzească pe drumul cel bun într-o manieră elegantă și distinsă.

Mulțumiri speciale doresc să acord doamnei **CS III dr. Marinela Miclău**, care mi-a acordat tot sprijinul, răbdarea și înțelegerea, pentru elaborarea și redactarea tezei.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei **Prof. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin**, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara și domnia **Prof. dr. ing. Ioan LAZĂU** de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, **CP dr. hab. Emil Rusu** de la Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii Industriale Chișinău și **Prof. Dr. Daniel Vizman** de la Universitatea de Vest din Timișoara, pentru timpul acordat lucrării și pentru că au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei.

Mulțumesc colegilor mei de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara pentru ajutorul și sprijinul acordat de-a lungul timpului, în special doamnei dr. Paula Sfârloagă (SEM), dr. Mihaela-Ionela Bîrdeanu (AFM), dr. Radu Bănică (UV-VIS-NIR), dr. Ana Maria Dabici (FT-IR), dr. Carmen Lazau, dr. Iasmina Miron, dr. Paulina Vlăzan, D-lui Radu Gurgu, D-ului Nelu Pătean.

Mulțumesc echipei de profesioniști de la CRISMAT, Caen, Franța pentru sprijinul acordat în realizarea măsurărilor electrice și magnetice în special doamnei dr. Christine Martin, dr. Sylvie Hebert, dr. Sylvie Malo.

Mulțumesc domnului dr. ing. Viorel Sasca de la Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, pentru sprijinul acordat în realizarea analizelor termogravimetrice.

Le mulțumesc de asemenea D-lui Radu Negrilă, Dr. Alexandra Popescu de la Universitatea de Vest din Timișoara- Facultatea de Fizică, precum și doamnei Șef. Lucr. dr. Ing. Ilinca Năstase de la Facultatea de Inginerie a Instalațiilor din București, pentru sprijinul acordat în realizarea măsurărilor și simulărilor pe calculator.

De asemenea țin să mulțumesc sprijinul financiar pentru îndeplinirea tuturor obiectivelor din cadrul activității de cercetare. Suportul a fost oferit de bursa de doctorand cu frecvență a Universității „Politehnica” din Timișoara și Grantul Burse Doctorale din perioada 2010-2013.

Mulțumesc în mod special părinților mei, care au fost tot timpul alături de mine, având răbdare și înțelepciunea de a mă spijini moral atunci când oboseala și încărcătura problemelor curente m-au copleșit.

Dedic această teză cu multă dragoste prietenei mele Monica.

Ursu, Daniel Horațiu

Instalație și metodă de sinteză hidrotermală a oxizilor cu structură delafossitică de tipul $\text{CuM}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_2$ pe bază de metale de tranziție

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15 , Nr.7 , Editura Politehnica, 2013, 174 pagini, 118 figuri, 25 tabele.

ISSN: 2285-1720

ISBN:978-606-554-708-7

Cuvinte cheie: Structura delafossit, CuCrO_2 nesubstituit și substituit, Hidrotermal, Termoelectric.

Rezumat,

Identificarea unor noi materiale termoelectrice pentru realizarea de dispozitive pentru conversia căldurii reziduale în energie electrică a motivat numeroase studii privind materialele tranziționale oxidice. Un avantaj al acestor materiale față de alte clase de materiale constă în stabilitatea lor la temperaturi ridicate în aer. Interesul pentru materialele oxidice cu structură delafossitică a crescut în ultimii 10 ani datorită punerii în evidență a conductibilității electrice și transparenței atractive din punct de vedere aplicativ a filmelor subțiri pe bază de CuAlO_2 . Pe lângă aplicațiile de generatoare termoelectrice, materialele oxidice cu structură delafossitică se folosesc și pentru aplicații cum ar fi, catalizatori, celule solare, materiale luminescente, baterii, senzori de ozon, iar mai nou sa ajuns la concluzia, că aceste materiale au proprietăți foarte bune antibacteriene și antivirus.

Scopul tezei este de a obține compusul nanocristalin CuCrO_2 , nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranziționale (Ni^{+2} , Co^{+2}), precum și studiul curgerii fluidelor și a transferului de căldură în incintele de sinteză, pentru simularea creșterii hidrotermale a cristalelor. Materialele obținute au fost caracterizate pentru a pune în evidență structura cristalină, forma de cristalizare preferențială, dimensiunea particulelor constituente, puritatea materialelor precum și proprietățile lor optice, electrice și magnetice. În cazul studiului curgerilor de fluide și transferul de căldură în interiorul recipientelor simulând mediul de creștere hidrotermal s-a realizat determinarea temperaturii și a vitezei fluidului atât pe cale experimentală utilizând măsurători PIV și UDV, cât și prin modelarea pe calculator a datelor experimentale.

CUPRINS

Listă de abrevieri	viii
Listă de figuri	ix
Listă de tabele	xv
Introducere	xvi
Capitolul 1. Compuși cu structură delafossitică	18
1.1. Introducere	18
1.2. Descrierea structuri cristaline delafossitice ABO_2	19
1.3. Proprietăți termoelectrice ale materialelor cu structură delafossitică	22
Capitolul 2. Metode de obținere și caracterizare a materialelor cu structură delafossitică	27
2.1. Metode de obținere a materialelor structură delafossitică	27
2.1.1 Tehnica depunerii prin filme subțiri	27
2.1.2. Metoda reacțiilor în stare solidă	28
2.1.3. Metoda oxidării în flux	28
2.1.4. Metoda hidrotermală	29
2.1.4.1 Considerații generale referitoare la procesul de sinteză hidrotermal	29
2.1.4.2. Studiul actual al curgerilor de fluide din interiorul autoclavelor pentru creșterea de cristale în sinteza hidrotermală	31
2.1.4.3. Studiul fenomenului de transport de căldură	32
2.1.4.4. Convecția naturală și forțată	33
2.1.4.5. Definirea unor parametri adimensionali	35
2.2. Metode de caracterizare a materialelor cu structură delafossitică	36
2.2.1. Difractia de raze X	36
2.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)/spectrometru cu energie dispersată de raze X (EDAX)	38
2.2.3. Microscopie electronică de transmisie (TEM)	39
2.2.4. Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS-NIR	41
2.2.5 Spectrometria de infraroșu prin transformată Fourier (FT-IR)	42
2.2.6. Microscopie de forță atomică (AFM)	43

2.2.7. Spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS)	44
2.2.8. Analiza termogravimetrică TG/DTA	45
2.2.9. Măsurarea proprietăților electrice	46
Capitolul 3. Sinteza hidrotermală și caracterizarea morfologică și structurală a compusului CuCrO_2	48
3.1. Introducere	48
3.2. Condițiile experimentale	48
3.2.1. Obținerea precursorului de $\text{Cr}(\text{OH})_3$	50
3.2.2. Obținerea precursorului de CrOOH	52
3.3. Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD)	53
3.3.1. Studiul obținerii CuCrO_2 utilizând ca precursor $\text{Cr}(\text{OH})_3$	58
3.3.2. Influența concentrației de NaOH asupra compusului CuCrO_2	60
3.3.3. Studiul obținerii compusului CuCrO_2 utilizând ca precursor CrOOH	62
3.3.4. Diagramele de fază pentru $\text{Cu} - \text{Cr} - \text{Na} - \text{H}_2\text{O}$	64
3.4. Studiul efectului dimensiunii particulelor asupra stabilității termice a compusului CuCrO_2 utilizând difracția de raze X	67
3.4.1. Introducere	67
3.4.2. Condiții experimentale	67
3.4.3. Rezultate și discuții	68
3.5. Stabilitatea termică a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin	72
3.5.1. Introducere	72
3.5.2. Condiții experimentale	73
3.5.3. Rezultate și discuții	73
3.6. Studiul morfologiei compusului	77
3.7. Studiul proprietăților optice	82
3.8. Studiul proprietăților electrice	86
3.9. Concluzii	89
Capitolul 4. Sinteza hidrotermală și caracterizarea morfologică și structurală a clasei de material de tipul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$)	92
4.1. Introducere	92
4.2. Studiul proprietăților structurale	92
4.3. Studiul morfologiei compusului	100
4.4. Studiul proprietăților optice	102
4.5. Studiul proprietăților electrice	105
4.6. Concluzii	108

Capitolul 5. Sinteza hidrotermală și caracterizarea morfologică și structurală a clasei de material de tipul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$)	110
5.1. Introducere	110
5.2. Studiul proprietăților structural	111
5.3. Studiul morfologiei compusului	113
5.4. Studiul proprietăților optice	118
5.5. Studiul proprietăților electrice și magnetice	120
5.6. Discuții și concluzii remarcate	123
Capitolul 6. Simularea procesului de curgere a fluidului și transferul de căldură în interiorul autoclavelor pentru creșterea de cristale	126
6.1. Descrierea instalației de vizualizare a curgerii fluidului și transferului de căldură	126
6.2. Studiul influenței sicanei asupra fluxului de fluid și transferului de căldură în interiorul autoclavei.	128
6.3. Determinarea vitezei experimentale din interiorul autoclavei	130
6.3.1. Tehnica de măsură PIV	130
6.3.2. Tehnica de măsură UDV	135
6.4. Simularea numerică a vitezei și temperaturi cu ajutorul programului STHAMAS3D	137
6.5. Analiza termică și structurală pentru o autoclavă folosită în sinteza hidrotermală în condiții supercritice	145
6.5.1. Introducere	145
6.5.2. Simularea numerică a autoclavei	146
6.5.3. Rezultate și discuții	150
6.6. Concluzii	151
Capitolul 7. Concluzii finale și perspective de viitor	153
7.1. Concluzii finale	153
7.2. Perspective de viitor	156
Bibliografie	157
Anexa 1. Proiectarea și execuția autoclavei	166

Listă de abrevieri

- TCO** – materiale transparente oxidice
- HDTV** – televizionare cu rezoluție înaltă
- PV** – dispozitive fotovoltaice
- RF** - metoda pulverizării în radiofrecvență
- XRD** – difracție de raze X
- SEM** - microscopia electronică de baleiaj
- EDX** – spectroscopie cu energie dispersivă de raze X
- TEM** – microscopie electronică de transmisie
- HRTEM** – microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție
- SAED** – difracție de electroni
- UV-VIS-NIR** – spectroscopie în ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat
- FT-IR** – spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier
- AFM** – microscopie de forță atomică
- XPS** - spectroscopie fotoelectronică de raze X
- TG** - Analiza termogravimetrică
- DTA** - Analiza termică diferențială
- PPMS** - Sistem de măsurare a proprietăților fizice

Listă de figuri

- Figura 1.1.** Structura delafossitică : a) Tipul 3R (romboedral), simetria grupului spațial si b) Tipul 2H (hexagonal) simetria grupului spațial P63/mmc.
- Figura 1.2.** Mapa structurilor cristaline ale compusului ABO_2 .
- Figura 1.3.** Evoluția celulei elementare în funcție de raza ionică a cationului B : a) parametrul celulei elementare a; b) parametrul celulei elementare c
- Figura 1.4.** Variația rezistivității funcție de temperatură pentru compuşii a) $Cu_{1-x}Ag_xCrO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$), temperatura între 300 – 1073 K, b) $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$), temperatura între 180- 300 K, c) $Cu_{1-x}Pt_xFeO_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), temperatura între 300- 960 K
- Figura 2.1.** Diagrama temperatură - presiune - grad de umplere în sistemul hidrotermal pentru apă
- Figura 2.2.** Autoclave de laborator și sisteme de încălzire a) temperaturi joase (< 250 °C), b) temperaturi înalte (> 300 °C)
- Figura 2.3.** Profilul de viteză și de temperatură pentru fluxul de convecție naturală peste o placă verticală fierbinte la temperatura T_s imersată într-un lichid la temperatura T
- Figura 2.4.** Diferența de drum între undele împrăștiate de doi atomi vecini
- Figura 2.5.** Difractometrul de raze X (RX) Pro MPD Panalytical
- Figura 2.6.** Microscopul Electronic cu Baleiaj (SEM)- Inspect S (FEI Company) + Edax
- Figura 2.7.** Imaginea unui microscop electronic de transmisie (TEM)
- Figura 2.8.** Schema absorbției
- Figura 2.9.** Spectrofotometrul UV-Vis-NIR Lambda 95
- Figura 2.10.** Spectrofotometrul FT-IR Lambda 95
- Figura 2.11.** Microscop de forță atomică
- Figura 2.12.** Reprezentarea schematică a unui sistem de analiză XPS
- Figura 2.13.** Termogravimetru METTLER model TGA/SDTA 851/LF/1100
- Figura 2.14.** Schema de măsurare a rezistivității utilizând metoda patru puncte
- Figura 2.15.** Dispozitiv de măsurare a rezistenței electrice la temperaturi cuprinse între 300 – 440 K
- Figura 3.1.** Spectrul de difracție de raze X al materialului $Cr(OH)_3$
- Figura 3.2.** Spectrul de absorbție UV a materialului $Cr(OH)_3$
- Figura 3.3.** Curbele TG, DTG și DTA, ale materialului $Cr(OH)_3$
- Figura 3.4.** Spectru de difracție a compusului $CrOOH$, a) $CrOOH$ obținut prin metoda hidrotermală, b) Spectru standard indexat în baza de date JCPDS 00-009-0331
- Figura 3.5.** Spectrul de difracție de raze X al compusului 3R - $CuCrO_2$ a) preparat la 250 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M b) spectrul indexat în baza de date JCPDS cod nr. 00-039-0247
- Figura 3.6.** Rafinarea cu ajutorul programului FullProf a spectrului de difracție 3R - $CuCrO_2$, preparat la 250 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M
- Figura 3.7.** Modulul SAXS pentru determinarea dimensiunii particulelor

- Figura 3.8.** Spectru SAXS pentru compusul 3R - CuCrO_2 preparat la 250 °C, timp 60 h și molaritate 2.5M
- Figura 3.9.** Spectrul de difracție de raze X al compusului 2H - CuCrO_2 a) preparat la 200 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M b) spectrul indexat în baza de date JCPDS cod nr. 01-089-0540
- Figura 3.10.** Spectrul de difracție de raze X a probei preparate la temperatura de 420 °C timp de 60 h, presiunea 1300 bar
- Figura 3.11.** Timpul de reacție asupra obținerii materialului CuCrO_2 prin metoda hidrotermală la temperatura de 420 °C, presiunea de 1300 bar
- Figura 3.12.** Difracția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO_2 , temperatura cuprinsă între 200 - 300 °C, 60 h, 2.5 M, raportul molar $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cr}(\text{OH})_3$ este 1 : 2
- Figura 3.13.** Difracția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO_2 , temperatura cuprinsă între 180 - 250 °C, 60 h, 2.5 M, raportul molar $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cr}(\text{OH})_3$ este 1 : 2.
- Figura 3.14.** Difracția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO_2 în funcție de mineralizatorul NaOH la temperatura de 220 °C
- Figura 3.15.** Difracția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO_2 în funcție de mineralizatorul NaOH la temperatura de 250 °C.
- Figura 3.16.** Difracția de raze X pentru studiul obținerii compusului CuCrO_2 în funcție de timpul de autoclavare utilizând precursor de CrOOH
- Figura 3.17.** Difracția de raze X pentru studiul obținerii compusului CuCrO_2 în funcție de molaritatea de NaOH utilizând precursor de CrOOH
- Figura 3.18.** Diagrama de fază pentru Cu - Cr - Na - H_2O , obținute pentru un timp de reacție de 60h și raportul molar $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cr}(\text{OH})_2$ de 1 : 2
- Figura 3.19.** Modulul camerei de temperatură Anton Paar HTK 2000 utilizat pentru stabilitatea termică
- Figura 3.20.** Spectrul de difracție de raze X : a) 3R - CuCrO_2 microcristal
b) 3R - CuCrO_2 având cod de referință 00-026-11
- Figura 3.21.** Spectrul de difracție de raze X : a) 3R - CuCrO_2 microcristal
b) 3R - CuCrO_2 având cod de referință 00-089-053
- Figura 3.22.** Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 3R - CuCrO_2 având dimensiune nanometrică
- Figura 3.23.** Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 2H - CuCrO_2 având dimensiune nanometrică
- Figura 3.24.** Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 3R - CuCrO_2 având dimensiune micrometrică
- Figura 3.25.** Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 3R - CuCrO_2 având dimensiune micrometrică obținut prin metoda soluției solide
- Figura 3.26.** Spectrele de difracție de raze X a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin, netratat și tratat la 400 °C, 450 °C, 700 °C 800 °C și 1000 °C.
- Figura 3.27.** Spectrele FT-IR a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin, netratat și tratat la 400 °C, 450 °C, 800 °C și 1000 °C.
- Figura 3.28.** Spectrele XPS a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin, netratat și tratat la 400 °C, 450 °C, 800 °C și 1000 °C: regiunea Cr 2p și regiunea Cu 2p
- Figura 3.29.** Curba TG a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin măsurat cu 10 °C min^{-1} în atmosferă de aer.
- Figura 3.30.** Imagine SEM (a) și EDX (b) pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60h, 2.5 M
- Figura 3.31.** Imagine SEM (a) și EDX (b) pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar

- Figura 3.32.** Imagine SEM (a) și EDX (b) pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5 M
- Figura 3.33.** Imagini TEM pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5 M
- Figura 3.34.** Imagini HTREM pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5
- Figura 3.35.** Imagini ED pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5 M
- Figura 3.36.** Imaginea AFM pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60 h, 2.5 M
- Figura 3.37.** Imaginea AFM pentru pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar
- Figura 3.38.** Imaginea AFM pentru pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5 M
- Figura 3.39.** Spectrul de :a) reflectanță difuză , b) absorbție, pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60h, 2.5 M
- Figura 3.40.** Banda interzisă a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60 h, 2.5 M
- Figura 3.41.** Spectrul de :a) reflectanță difuză , b) absorbție, pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60h, 2.5 M
- Figura 3.42.** Banda interzisă a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar
- Figura 3.43.** Spectrul de :a) reflectanță difuză , b) absorbție, pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 420°C, timp 60h, presiune 1300 bar
- Figura 3.44.** Banda interzisă a compusului 3R- CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60h, 2.5 M
- Figura 3.45.** Rezistivitatea ρ (T), a) 3R - CuCrO_2 - 250 °C, b) 3R - CuCrO_2 - 420 °C, c) 2H - CuCrO_2 - 200 °C,
- Figura 3.46.** Conductivitatea σ (T), a) 3R - CuCrO_2 - 250 °C, b) 3R - CuCrO_2 - 420 °C, c) 2H - CuCrO_2 - 200 °C
- Figura 3.47.** Energia de activare (E_a), a) 3R- CuCrO_2 - 250°C, b) 3R- CuCrO_2 - 420°C, c) 2H- CuCrO_2 - 200°C,
- Figura 3.48.** a) Coeficientul Seebeck S (T), b) Factorul de putere FP (T) a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (x = 0)
- Figura 4.1.** Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$) folosind precursor de Ni(OH)_2 , rația 1 : 2
- Figura 4.2.** Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$) folosind precursor de Ni(OH)_2 , rația 0.8 mmol : 2 mmol
- Figura 4.3.** Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.05$) folosind precursor de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rația 1 mmol : 2 mmol
- Figura 4.4.** Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$: a) x = 0, b) x = 0.02, c) x = 0.04
- Figure 4.5.** Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ calcinat la 1000 °C: a) x = 0, b) x = 0.04
- Figure 4.6.** Deplasarea peak-ului (0 0 6) în funcție de $0 \leq x \leq 0.04$: a) calcinat la 1000 °C, b) necalcinat
- Figure 4.7.** Curbele TG si DTG ale materialului CuCrO_2 obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar a) x = 0, b) x = 0.04.
- Figure 4.8.** Imaginile SEM pentru materialul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$:a) x = 0, b) x = 0.04

Figura 4.9. Mapa elementelor O, Cr, Ni și Cu, a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$). În interior este inserată analiza semicantitativă EDX

Figura 4.10. Reprezentarea tridimensională a suprafeței nanocristalelor de $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0,04$)

Figura 4.11. Spectrul de :a) reflectanță difuză, b) absorbție, pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.04$) nanocristalin obținut la 420 °C, timp 60h, presiune 1300 bar

Figura 4.12. Banda interzisă a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0$ și $x=0.04$) nanocristalin obținut la 420°C, timp 60h, presiune 1300 bar

Figura 4.13. Spectrul FT-IR a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.04$. În interior este inserat spectru FT-IR doar pe zona 900 - 500 cm^{-1}

Figura 4.14. a) Rezistivitatea ρ (T), b) Conductivitatea σ (T) a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.04$)

Figura 4.15. Energiei de activare (E_a) a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.04$

Figura 5.1. a) Compusul CuAlO_2 stoichiometric, b) Non-stoichiometria compusului CuAlO_{2+x} , datorat oxigenului din structură, c) Non-stoichiometria compusului CuAlO_{2+x} , datorat oxigenului interstițial

Figura 5.2. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.04$, d) $x = 0.06$

Figura 5.3. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.04$, rafinat cu programul FULLPROF

Figure 5.4. Imaginile SEM pentru materialul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$:a) $x = 0$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.04$

Figura 5.5. Imaginile AFM ale compusului nanocristalin $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: (a) $x = 0.02$; (b) $x = 0,04$

Figura 5.6. Spectrele XPS a compusului nanocristalin $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2+0.4}$ (a) regiunea Cu_{2p} (b) regiunea Cr_{2p} (c) regiunea Co_{2p}

Figura 5.7. Spectrul de :a) reflectanță difuză, b) absorbție, pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$) nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60h, 2.5 M

Figura 5.8. Banda interzisă a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$) nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60 h, 2.5 M

Figura 5.9. Spectrul FT-IR a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$. În interior este inserat spectru FT-IR doar pe zona 1200 - 400 cm^{-1}

Figura 5.10. a) Rezistivitatea ρ (T), b) Conductivitatea σ (T) a compusului compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.02$)

Figura 5.11. Valoarea energiei de activare (E_a) a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.02$

Figura 5.12. Dependența temperaturii funcție de susceptibilitatea magnetică a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.02$. În interior este inserat susceptibilitatea reciprocă funcție de temperatură. Linia îngroșată este fitarea Curie-Weiss

Figura 6.1. Schema sistemului experimental

Figura 6.2. Schema instalației de simulare

Figura 6.3. Șicană a) Model real, b) Model 3D CAD

Figura 6.4. Distribuția temperaturii pe lungimea autoclavei pentru $\Delta T = 10$ °C (60 °C în partea de jos și 50 °C în partea de sus) a) fără șicană, b) cu șicană

- Figura 6.5.** Distribuția temperaturii pe lungimea autoclavei pentru $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de jos și $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de sus) a) fără șicană, b) cu șicană
- Figura 6.6.** Distribuția intensității luminii difuzate (lungime de undă λ) pentru o sferă de rază: a) $r \ll \lambda$; b) $r = \lambda$; c) $r > \lambda$
- Figura 6.7.** Montarea sistemului de măsură PIV în standul experimental: a) Pregătirea instalației și etalonarea imaginii, b) Măsurarea propriu-zisă
- Figura 6.8.** Câmpul de viteze în partea de sus a autoclavei la gradientul de temperatură $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de jos și $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de sus)
- Figura 6.9.** Câmpul de viteze în partea de jos a autoclavei la gradientul de temperatură $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de jos și $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de sus: a) prima măsurătoare, b) a doua măsurătoare
- Figura 6.10.** Velocimetrul DOP3010
- Figura 6.11.** Volumele de măsură a proiecției vitezei de-a lungul pulsului de ultrasunete emis de către transducer
- Figura 6.12.** Câmpul de viteze la gradientul de temperatură a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($56\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) pentru modelare, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) pentru experiment
- Figura 6.13.** Câmpul de viteze la gradientul de temperatură $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de jos și $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ în partea de sus, a) experiment, b) modelare
- Figura 6.14.** Schema de domeniu și limitele pentru modelarea numerică: (modelul 2D)
- Figura 6.15.** Profilul distribuției temperaturii în interiorul autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Figura 6.16.** Profilul distribuției vitezei în partea de sus a autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Figura 6.17.** Profilul distribuției vitezei în partea de jos a autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Figura 6.18.** Media profilului distribuției vitezei în interiorul autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Figura 6.19.** Structura fluxului de fluid în zona superioară a autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Figura 6.20.** Structura fluxului de fluid în zona inferioară a autoclavei la diferiți gradienti de temperatura : a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Figura 6.21.** Autoclava hidrotermală : a) Modelul autoclavei 3D CAD, b) Modelul autoclavei de lucru
- Figura 6.22.** Modelul discretizat al autoclavei
- Figura 6.23.** Direcția fluxului de căldură pe direcția X la $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [W/mm^2]
- Figura 6.24.** Componentele autoclavei : a) Secțiune în autoclavă, b) Desenul 2D a autoclavei.

Figura 6.25. Tensiunile echivalente maxime [MPa] : a) Corpul autoclavei, b) Detaliu

Figura 6.26. Tensiunea radială [MPa]

Figura 6.27. Tensiunea circumferențială [MPa]

Figura 6.28. Deformațiile totale asupra garniturii la unghiul $\alpha = 10^\circ$ [mm]

Figura 6.29. Rezultatele tensiunii echivalente funcție de presiunea de lucru la temperatura de 400°C și 500°C

Figura 3.30. Rezultatele tensiunii radiale funcție de presiunea de lucru la temperatura de 400°C

Figura 6.31. Rezultatele tensiunilor radiale în funcție de presiunea de lucru la diferite unghiuri de înclinație a șicanei.

Listă de tabele

- Tabelul 1.1.** Clasele de coordonare a compusului ABO_2
- Tabelul 1.2.** Datele structurale ale compusului de tipul ABO_2 cu structură delafositică
- Tabelul 1.3.** Proprietățile electrice ale tuturor delafosiților cunoscuți ABO_2
- Tabelul 3.1.** Solubilitatea diferiților precursori.
- Tabelul 3.2.** Parametrii de rețea ai compusului 3R - $CuCrO_2$, preparat la $250\text{ }^\circ\text{C}$, timp 60 h și molaritate 2.5 M
- Tabelul 3.3.** Parametrii de rețea ai compusului 2H - $CuCrO_2$, preparat la $200\text{ }^\circ\text{C}$, timp 60 h și molaritate 2.5 M.
- Tabelul 3.4.** Studiul influenței temperaturii asupra compusului $CuCrO_2$ temperatura $200\text{ -}300\text{ }^\circ\text{C}$, 60 h, raportul molar Cu : Cr este 1 : 2, a) molaritate 2.5 M, b) molaritate 1.5 M.
- Tabelul 3.5.** Studiul influenței molarității de NaOH asupra compusului $CuCrO_2$, 1.5 – 3.5 M, 60 h, raportul molar Cu : Cr este 1 : 2 a) $220\text{ }^\circ\text{C}$, b) $250\text{ }^\circ\text{C}$.
- Tabelul 3.6.** Studiul obținerii compusului $CuCrO_2$ utilizând ca precursor $CrOOH$
- Tabelul 3.7.** Valoarea datelor experimentale electrice și optice
- Tabelul 4.1.** Solubilitate precursorilor de Ni^{+2} folosiți în sinteză
- Tabelul 4.2.** Condițiile experimentale folosite pentru seria I
- Tabelul 4.3.** Condițiile experimentale folosite pentru seria II
- Tabelul 4.4.** Condițiile experimentale folosite pentru seria III
- Tabelul 4.5.** Valoarea datelor experimentale AFM ale compusului $CuCr_{1-x}Ni_xO_2$ ($x = 0.04$)
- Tabelul 4.6.** Valoarea datelor experimentale electrice și optice ale compusului $CuCr_{1-x}Ni_xO_2$ ($x = 0, x = 0.04$)
- Tabelul 5.1.** Parametrii de rețea ai compusului $CuCr_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$).
- Tabelul 5.2.** Valoarea datelor experimentale AFM ale compusului $CuCr_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0.02, x = 0.04$)
- Tabelul 5.3.** Valoarea datelor experimentale electrice și optice ale compusului $CuCr_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0, x = 0.02$)
- Tabelul 6.1.** Dimensiunile autoclavei de cuarț
- Tabelul 6.2.** Proprietățile fluidului folosit în simulare (proprietățile apei la temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ și presiunea $< 10\text{ atm}$)
- Tabelul 6.3.** Valoarea indicilor de refracție
- Tabelul 6.4.** Condiții la limită
- Tabelul 6.5.** Dimensiunile autoclavei
- Tabelul 6.6.** Proprietățile materialului X2NiCr25-21(12NiCr250)

INTRODUCERE

Identificarea unor noi materiale cu proprietăți termoelectrice pentru conversia căldurii reziduale în energie electrică, a stat la baza a numeroase studii privind materialele oxidice de tranziție. Dintre acestea, de un interes aparte, deosebit, s-au bucurat materialele oxidice cu structură delafossitică. Eforturile de cercetare științifică a acestor materiale a crescut în ultimii 10 ani datorită punerii în evidență a conductibilității electrice și transparenței atractive din punct de vedere aplicativ a filmelor subțiri pe bază de CuAlO_2 . Obținerea lor se poate realiza prin mai multe metode, ca de exemplu: metoda reacțiilor în stare solidă, metoda de depunere prin pulverizare în câmp de radiofrecvență, metoda depunerii cu impulsuri laser, precum și prin metoda hidrotermală.

Metoda hidrotermală de sinteză a materialelor oxidice la presiuni și temperaturi mari prezintă avantajul că facilitează obținerea unor materiale cristaline, cu o structură omogenă, la temperaturi de reacție relativ scăzute. Aceasta este metoda optimă de sinteză a materialelor termoelectrice cu structură delafossitică și ea a atras în mod deosebit atenția cercetătorilor, ceea ce reiese foarte pregnant din multitudinea de articole științifice publicate în acest domeniu.

Fiind un proces complex, ce se desfășoară în incinte închise la presiuni relativ mari, fără acces direct asupra reacției pe toată durata procesului de sinteză, atât înțelegerea mecanismului sintezei hidrotermale, cât și cerințele specifice pentru anumite aplicații, sunt factori care motivează necesitatea înțelegerii geometriei și a parametrilor fizici ai fluxului de fluid termic în interiorul incintelor (autoclavelor) de creștere a materialelor cristaline oxidice. Pentru obținerea unor cristale de calitate cu ajutorul metodei hidrotermale, trebuie luate în calcul curgerea fluidelor și transferul de căldură din interiorul incintelor de sinteză. Problema a fost abordată în urmă cu mulți ani, fiind intens studiată, iar procesele fizice și chimice din incintele de sinteză sunt în mare parte elucidate. Rata transferului de căldură prin fluidul de lucru depinde de o serie de proprietăți ale acestuia, în afară de câmpul de viteze. Investigarea vitezei dinamice a transferului de căldură este o problemă extrem de dificilă și ea va fi abordată în prezenta lucrare. Transferul de căldură, datorat convecției și mișcării fluidului, presupune implicit transfer de energie de la suprafața fierbinte a acestuia spre interior, fenomenul contribuind la difuzia materialului precursor necesar sintezei materialelor cristaline proiectate.

În acest context, este de un real interes atât studiul procesului de sinteză a materialelor oxidice cristaline de tipul CuCrO_2 prin metoda hidrotermală, cât și înțelegerea efectului substituției cu ioni bivalenți asupra proprietăților optice, magnetice și electrice ale acestuia.

Lucrarea este structurată în două părți, o prima parte în care am abordat, în cadrul a două capitole, realizările științifice și tehnice pe plan mondial în domeniul sintezei materialelor delafossitice și o a doua parte, structurată pe patru capitole inclusiv concluziile finale, în care prezint contribuțiile științifice personale obținute în urma unor ample cercetări experimentale de laborator. Astfel:

Capitolul I cuprinde o trecere în revistă și actualizare a studiilor asupra oxizilor de tipul ABO_2 cu structură delafossitică, în mod special a celor pe bază de Cu.

Capitolul II conține un studiu de literatură privind metodele de obținere și caracterizare a materialelor cu structură delafossitică, cu accent pe metoda

hidrotermală, metoda utilizată în cadrul cercetărilor realizate pentru elaborarea tezei de doctorat.

Capitolul III realizează un studiu asupra obținerii prin metoda hidrotermală a fazei pure $2H - 3R - CuCrO_2$ cu dimensiuni în domeniul nano și micro, rezultând diagramele de stabilitate ale sistemului $Cu - Cr - Na - H_2O$ în domeniul de temperatură $180 - 250$ °C, precum și la temperaturi și presiuni supercritice, fiind apoi analizate din punct de vedere morfo-structural, optic și electric.

Capitolul IV prezintă realizările proprii în ceea ce privește obținerea compusului $3R - CuCr_{1-x}Ni_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) prin metoda hidrotermală și caracterizarea morfo-structurală, optică, electrică și din punct de vedere al stabilității termice a compusului.

Capitolul V conține rezultatele proprii privind obținerea compusului $3R - CuCr_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.06$) prin metoda hidrotermală. Am proiectat un mecanism de sinteză hidrotermală a nanocristalelor stoichiometrice / non-stoichiometrice, iar pe baza rezultatelor analizelor efectuate, am propus mecanisme ce stau la baza proprietăților fizico-chimice ale nanocristalelor non-stoichiometrice cu structură delafossitică.

Capitolul VI prezintă contribuția proprie în ceea ce privește realizarea unei instalații experimentale pentru simularea curgerii fluidului și a transferului de căldură în autoclave la presiuni și temperaturi mari prin simularea condițiilor hidrotermale de creștere a cristalelor. Pentru doi gradienti diferiți de temperatură am stabilit tipul curgerii și temperatura din interiorul autoclavei și am determinat viteza fluidului atât pe cale experimentală utilizând măsurători PIV și UDV, cât și prin modelarea pe calculator a datelor experimentale. Am realizat, cu ajutorul programului Ansys, analiza termo-structurală pentru o autoclavă reală, utilizată pentru obținerea materialelor nanocristaline.

Capitolul VII conține concluzii generale.

Bibliografia conține 238 citări din literatura de specialitate dintre care 10 sunt citări proprii.

CAPITOLUL I

COMPUȘI CU STRUCTURĂ DELAFOSSITICĂ

1.1 Introducere

Identificarea unor noi materiale termoelectrice pentru realizarea de dispozitive pentru conversia căldurii reziduale în energie electrică a motivat numeroase studii privind materialele de tranziție oxidice. Un avantaj al acestor materiale față de alte clase de materiale constă în stabilitatea lor la temperaturi ridicate în aer [1]. Recent, noi materiale cu proprietăți termoelectrice cum ar fi SnTe au făcut obiectul unor studii avansate deoarece prezintă un randament înalt la temperaturi relativ scăzute (300 – 400 °C), iar coeficientul de merit are valori cuprinse între 0,5 – 0,85 [2, 3]. În prezent, materialele termoelectrice [4 - 6] se dovedesc a fi foarte bune surse de energie și de aceea cu trecerea timpului s-a demonstrat, că materialele cum ar fi PbTe și Bi₂Te au o valoare mare a figurii de merit dar, cu toate acestea ele au și unele dezavantaje și anume, descompunerea în aer și oxidarea la temperaturi înalte [7]. De fapt metalele grele ca și BiTe și TePb sunt costisitoare și toxice [8]. Acest lucru poate duce la o limitare în aplicațiile practice a materialelor termoelectrice de a genera electricitate.

Dezvoltarea de materiale oxidice cu performanță ridicată la temperaturi înalte este esențială pentru aplicațiile practice [9]. Printre reprezentanții materialelor termoelectrice oxidice de tip - *p* se numără compusul Na_{0,7}CoO₂, având de asemenea o structură stratificată, realizând astfel o valoare mare a conductivității electrice și a coeficientului Seebeck [10]. Cu toate acestea, aplicarea sa este limitată din cauza volatilității sodiului la o temperatură mai mare de 1073 K [11]. Este deci necesar să se investigheze noi materiale oxidice având o foarte bună stabilitate la temperaturi ridicate. În ultimii ani, oxizii cu structură delafossitică ABO₂ au beneficiat de o atenție mare fiind candidați promițători pentru materiale termoelectrice [12 - 14].

Materialele transparente oxidice (TCO) reprezintă o clasă importantă a materialelor solide care combină proprietățile de transparență optică în domeniul vizibil cu o înaltă conductivitate electrică [15], având concentrația purtătorilor mai mică de 10²⁰ cm⁻³ și valoarea benzii interzise de peste 3 eV [16]. La început cele mai multe dintre aceste materiale au fost materiale de tip - *n* care au avut o valoare mare a benzii interzise (> 3eV) [17] cum ar fi SnO₂ [18], In₂O₃ [19], ZnO [20]. Fabricarea cu succes a materialelor oxidice de tip - *p*, cu proprietăți necesare atât electrice cât și optice va deschide o nouă oportunitate pentru proiectarea de dispozitive bazate pe joncțiuni *p* - *n* [21, 22], având o varietate de aplicații interesante cum ar fi, ecrane de înaltă rezoluție pentru calculatoare portabile, ecrane plate având dimensiuni mari (televizoare HDTV), filme subțiri pentru dispozitive fotovoltaice (PV), și o mulțime de noi dispozitive portabile și inteligente, care au nevoie de ecrane inteligente [23 - 27].

Interesul pentru materialele oxidice cu structură delafosfitică a crescut în ultimii 10 ani datorită punerii în evidență a conductibilității electrice și transparenței atractive din punct de vedere aplicativ a filmelor subțiri pe bază de $CuAlO_2$ [28].

Prima structură delafosfitică $CuFeO_2$ a fost pusă în evidență de Friedel în anul 1873, în timpul analizelor unei probe din Siberia [29]. Structura cristalină a fost numită delafosfit în onoarea francezului mineralogist și cristalograf Gabriel Delafosse, a cărui cercetare științifică a contribuit la elucidarea dependenței simetriei cristalelor și proprietățile lor fizice. Mai târziu Roger a confirmat existența unor minerale în minele de cupru din America [30, 31]. Delafositul este un mineral secundar frecvent găsit lângă zonele de oxizi din depozitele de cupru. Structura de cristal delafosfit a fost dată pentru prima dată de Soller și Thompson [32] folosind o probă preparată sintetic și mai târziu de Pabst [33] folosind o probă mineral. O serie de lucrări semnificative publicate de Shannon, Rogers și Prewitt au detaliat sinteza, structura cristalului și proprietățile de transport electric a unei largi familii de componente cu structură delafosfitică : $PtCoO_2$, $PdCoO_2$, $CuFeO_2$, $AgFeO_2$ [34, 35].

Pe lângă aplicațiile de generatoare termoelectrice, materialele oxidice cu structură delafosfitică se folosesc și pentru aplicații cum ar fi, catalizatori [36, 37], celule solare [38], materiale luminescente [39], baterii [40], senzori de ozon [41, 42], iar mai nou s-a ajuns la concluzia, că aceste materiale au proprietăți foarte bune antibacteriene [43] și antivirus [44].

1.2. Descrierea structuri cristaline delafosfitice ABO_2

Compușii cu structură delafosfitică aparțin unei familii de oxizi micști având formula generală ABO_2 . În această structură poziția A este liniar coordonată de doi ioni de oxigen și este ocupată de un cation cu starea de oxidare +1 : Pd, Pt, Cu, Ag a căror distanță interatomică este destul de mică în jurul valorii de 2.8 - 3 Å. Cationii de tip B cu starea de oxidare +3 sunt situați într-un octaedru de tip BO_6 , unde fiecare cation B este înconjurat de 6 anioni de oxigen. Cationi de tip B pot fi metale de tranziție (Fe, Co, Y, Cr etc.), metale din blocul-p (Ga, In) și pamanturi rare (La, Nb, Eu) [29].

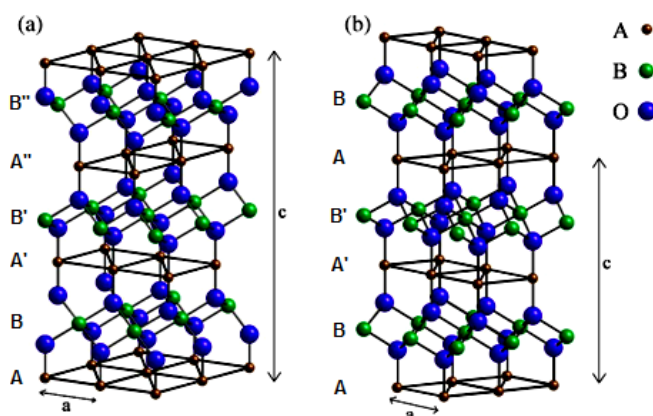


Figura 1.1. Structura delafosfitică [29]: a) Tipul 3R (romboedral), simetria grupului spațial $R3m$ și b) Tipul 2H (hexagonal) simetria grupului spațial $P63/mm$

20 Compuși cu structură delafossitică - I

Structura delafossitică poate fi vizualizată după axa - c, ca fiind compusă din două straturi alternative, un strat plan alcătuit din cationi de tip A și un strat de octaedri BO₆. În funcție de orientarea fiecărui strat, structura delafossitica ABO₂ poate cristaliza în 2 forme polimorfe și anume romboedrală (3R) și hexagonală (2H).

Structura delafossitică de tipul hexagonal (2H) se formează prin suprapunerea straturilor de tip (AB A'B' AB A'B'), în care cel de tip A' este rotit cu 180°. Această structură are simetria grupului spațial P₆₃/mmc. Structura delafossitică de tipul romboedral (3R) se formează prin suprapunerea straturilor de tip (AB A'B' A''B'' AB A'B' A''B''), unde straturile de tip A sunt orientate în aceeași direcție având trei straturi suprapuse comparativ cu cealaltă structură [29]. Această structură are simetria grupului spațial R3m. Ambele forme polimorfe se pot vedea în figura 1.1.

În funcție de numărul de coordonații al fiecărui cation A și B oxizii de tip ABO₂ pot forma patru clase diferite, așa cum sunt prezentați în tabelul 1.1. [45].

Tabelul 1.1. Clasele de coordonare a compusului ABO₂ [45]

Clase de coordonare	Compus i tipici	Simetria
A ^{VI} B ^{VI} O ^{VI} ₂	α-NaFeO ₂	Romboedral
	α-LiFeO ₂	Tetragonal
A ^{IV} B ^{IV} O ^{IV} ₂	β- NaFeO	Ortorombic
A ^{VIII} B ^{IV} O ^{VI} ₂	KFeO ₂	Ortorombic
A ^{II} B ^{VI} O ^{IV} ₂	CuFeO ₂	Romboedral
	CuYO ₂	Hexagonal

Stabilitatea primelor trei clase de coordonare A^{VI}B^{VI}O^{VI}₂, A^{IV}B^{IV}O^{IV}₂ și A^{VIII}B^{IV}O^{VI}₂, poate fi explicată pe baza analizei dimensiunilor razelor cationilor de tip A și B. Clasa de tip A^{VI}B^{VI}O^{VI}₂, este cea mai răspândită, iar structura cristalină a acesteia poate fi descrisă de structura cubica a NaCl, în care cationii A și B sunt coordonați de-a lungul direcției (1 1 1) [46]. Cationi B cu rază ionică mică favorizează o coordonare tetraedrică și astfel în funcție de raza cationului A, poate exista clasa de tip A^{IV}B^{IV}O^{IV}₂, în cazul unor cationi de tip A sunt mici și respectiv A^{VIII}B^{IV}O^{VI}₂, cand cationii de tip A sunt mari [47]. Cea de-a patra clasă A^{II}B^{VI}O^{IV}₂, este specifică cationilor A cu cea mai mică raza ionică [48].

Dependența structurii cristaline față de razele cationilor A și B este prezentată în figura 1.2.

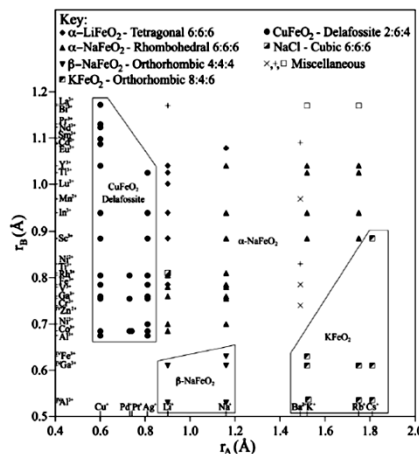


Figura.1.2. Mapa structurilor cristaline ale compusului ABO₂ [29].

1.2. Descrierea structurii cristaline delafositice ABO₂ 21

Așa cum se poate vedea în figura 1.2 structura delafositică este stabilă doar în cazul cationilor A de tipul Cu, Ag, Pt, Pd.

În tabelul 1.2 sunt prezentați toți compuşii ABO₂ cu structură delafositică conform literaturii de specialitate.

Tabelul.1.2. Datele structurale ale compuşului de tipul ABO₂ cu structură delafositică

Compusul	Grupul spatial	a(Å)	c(Å)	Referinta
AgAlO ₂	R3m	2.8729	18.336	[34]
AgCoO ₂	R3m	2.890	18.27	[34]
AgCrO ₂	R3m	2.9843	18.511	[34]
AgFeO ₂	R3m	3.0391	18.56	[34]
AgGaO ₂	R3m	2.9889	18.534	[34]
AgInO ₂	R3m	3.2772	18.881	[34]
AgNiO ₂	R3m	2.936	18.35	[49]
AgRhO ₂	R3m	3.0684	18.579	[34]
AgScO ₂	R3m	3.2112	18.538	[50]
AgTiO ₂	R3m	3.568	18.818	[50]
CuAlO ₂	R3m	2.8571	16.94	[34]
CuAlO ₂	P6 ₃ /mmc	2.863	11.314	[51]
CuCoO ₂	R3m	2.8488	16.92	[34]
CuCrO ₂	R3m	2.975	17.096	[34]
CuEuO ₂	R3m	3.63	17.08	[52]
CuFeO ₂	R3m	3.0351	17.166	[34]
CuGaO ₂	R3m	2.975	17.154	[34]
CuInO ₂	R3m	3.2922	17.338	[53]
CuLaO ₂	R3m	3.83	17.10	[52]
CuNdO ₂	R3m	3.71	17.09	[52]
CuPrO ₂	R3m	3.75	17.05	[52]
CuRhO ₂	R3m	3.074	17.094	[34]
CuScO ₂	R3m	3.2204	17.099	[54]
CuScO ₂	P6 ₃ /mmc	3.223	11.413	[51]
CuYO ₂	R3m	3.533	17.136	[51]
CuYO ₂	P6 ₃ /mmc	3.531	11.418	[55]
PdCoO ₂	R3m	2.83	17.43	[34]
PdCrO ₂	R3m	2.9239	18.087	[34]

Parametri structurii delafositice sunt puternic influențați de razele ionice ale cationilor de tip A și de tip B. După cum se poate observa în figura 1.3 a și b, raza ionică a cationului B influențează doar evoluția parametrului *a* al celulei elementare, un efect minimal fiind observat pentru parametrul *c*, însă axa cristalografică *c* este puternic dependent de raza ionică a cationului A care este stabilă în mare măsură datorită legăturii O – A – O.

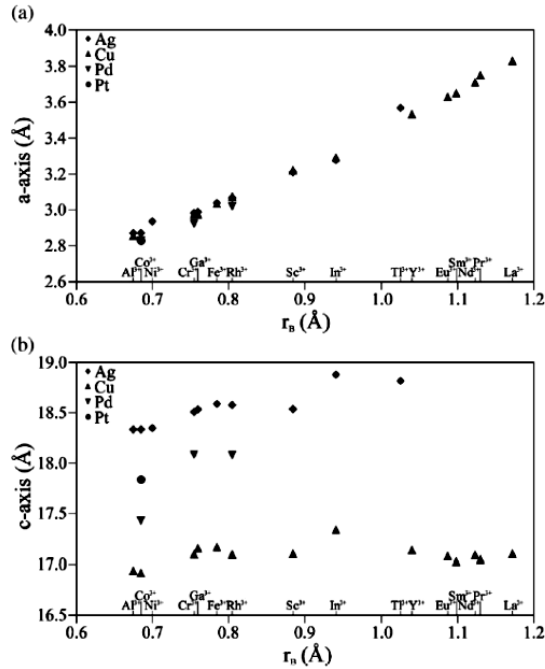


Figura 1.3. Evoluția parametrului celulei elementare în funcție de raza ionică a cationului B : a) parametrul celulei elementare a; b) parametrul celulei elementare c [29]

1.3. Proprietăți termoelectrice ale materialelor cu structură delafossitică

Compușii cu structură delafossitică prezintă proprietăți electrice specifice atât metalelor cât și semimetalelor în funcție de natura cationului A, așa cum se arată în tabelul 1.3. Conform modelului expus inițial de Roger și coautorii [35] și mai târziu modificat de Iacob [56], Tanaka și coautorii [57], transportul de sarcină electrică (de tip n sau p), are loc de-a lungul direcției cristalografice c, O – A – O, prin intermediul orbitalilor d_{z^2} -s a cationului A și p_z a atomului de oxigen. De menționat este faptul că, natura cationului B nu are nici un efect semnificativ asupra proprietăților electrice.

Tabelul 1.3. Proprietățile electrice ale tuturor delafosiților cunoscuți ABO_2

Compusul	Obținere	$\sigma(S/cm)$	Tipul	$\mu(cm^2/V s)$	Referinta
AgCoO ₂	Cristal	6.7×10^{-5}			[35]
AgCoO ₂	Film	0.2	p		[58]
AgCrO ₂	Bulk	1.4×10^{-6}			[59]
AgFeO ₂	Crystal	3.3×10^{-8}			[35]
AgGaO ₂	Crystal	2×10^{-8}			[35]
AgGaO ₂	Bulk	2.5×10^{-7}			[59]
AgInO ₂	Crystal	1×10^{-4}			[49]
AgInO ₂	Film	1×10^{-5}			[60]
AgNiO ₂	Bulk	100			[61]

1.3. Proprietăți termoelectrice ale materialelor cu structură delafossitică 23

CuAlO ₂	Crystal	6.3x10 ⁻⁴	p		[62]
CuAlO ₂	Bulk	0.36	p	0.1 - 0.4	[63]
CuAlO ₂	Film	0.015-2	p	0.13 - 10	[28,64 - 67]
CuCoO ₂	Crystal	5x10 ⁻⁶			[47]
CuCrO ₂	Bulk	3.5x10 ⁻⁵			[59, 68]
CuCrO ₂	Film	1		0.1	[69]
CuEuO ₂	Bulk	0.06			[52]
CuFeO ₂	Crystal	2	n		[35]
CuFeO ₂	Bulk	0.65	P	0.27	[70]
CuFeO ₂	Bulk	1.9x10 ⁻⁵	n	1x10 ⁻⁶	[71]
CuGaO ₂	Bulk	5.6x10 ⁻³	p	0.1	[72]
CuGaO ₂	Film	5.6 - 5.3x10 ⁻³	p	0.23	[73 - 76]
CuLaO ₂	Bulk	6x10 ⁻³			[52]
CuNdO ₂	Bulk	1.8			[52]
CuPrO ₂	Bulk	0.1			[52]
CuScO ₂	Film	1.2x10 ⁻⁴			[77]
CuYO ₂	Bulk	0.025			[59]
PdCoO ₂	Crystal	475	Metal		[35]
PdCoO ₂	Crystal	1000	Metal		[35]

În funcție de configurația electronică a cationului A, conducția electrică poate fi de tip metalic, în cazul d⁹ (Pt, Pd) și respectiv semimetalic în cazul d¹⁰ (Cu și Ag).

Studiul compusilor pe bază de Cu a pus în evidență faptul că, conducția electrică este de tip - p. Același tip de conducție a fost observată și în Cu₂O [78], acest fapt a permis extinderea modelului „defectelor structurale” în cazul structurilor delafossitice. Combinația între vacanțele ionilor de Cu (V'_{Cu}) și oxigenii interstițiali (O''), sunt principalele defecte responsabile pentru conductivitatea de tip - p în structura delafossitică cum ar fi pentru compușii CuAlO₂ și CuGaO₂ [29, 79, 75]. În contrast cu rezultatele obținute pentru compuși cu structură delafossitică pe bază de Cu, Yagi și coautorii au fost în măsură să demonstreze o creștere semnificativă a conductivității în cazul compusului AgCoO₂ [80].

Îmbunătățirea transportului de sarcini electrice și în cazul compușilor delafossitici pe bază de Ag, a determinat punerea accentului în special pe efectul oxigenului interstițial asupra proprietăților electrice. Astfel, obținerea unor compuși non-stoichiometrici cu un exces de oxigen în structura delafossitică (CuScO₂, CuYO₂), a demonstrat că înt-adevar conductivitatea electrică crește în funcție de excesul de oxigen. De asemenea a fost pusă în evidență saturația structurii delafossite la excesul de oxigen, aceasta depinzând de dimensiunea cationului B. Locul de amplasare cel mai probabil pentru un defect de oxigen interstițial este în planul bazal al cationilor de tip A. Cationii delafosiți de tip B având raza ionică mare, cum ar fi CuScO₂ (r_{Sc³⁺} = 0.885 Å) și CuYO₂ (r_{Y³⁺} = 1.04 Å), pot găzdui un oxigen interstițial, contrar cationilor de tip B care au raza ionică mică cum așa cum este cazul compusului CuAlO₂ (r_{Al³⁺} = 0.675 Å), care nu pot găzdui aceste defecte de oxigen interstițiali.

Compuși CuCrO₂ și CuScO₂ substituiți cu Mg [58, 68, 69, 81], și compusul AgInO₂ substituit cu Sn [74,60], prezintă cea mai mare conductivitate dintre toți compușii cu structură delafossitică. Acestea sunt cazuri excepționale și în general, substituția în materialele cu structură delafossitică nu este un mijloc eficient de creștere a conductivității electrice [29]. Acest lucru se datorează, în mare parte solubilității scăzute de cationi substituiți în structură, care sunt cel mai probabil

legate de limitările non-stoichiometrice. În plus, dopajul poate duce, de asemenea, la formarea de defecte compensatoare ionice sau asociații de defecte. De exemplu în cazul dopării compusului CuGaO_2 cu Sn, s-a observat apariția unei faze cristaline minoritare de Cu_2O (relevată de XRD), care a fost explicată în corelație cu măsurătorile de conductivitate electrică ca fiind determinată de apariția unor vacanțe de Cu în interiorul structurii cristaline [82].

Eforturile continuă pentru a reuși îmbunătățirea conductivității electrice a compuşilor cu structură delafossitică prin substituția cu diferiți cationi astfel încât aceste materiale să fie candidate ideale pentru dispozitivele electronice transparente. Cationii substituiți trebuie să îndeplinească unele cerințe de bază cum ar fi, trebuie să aibă razele ionice aproximativ echivalente cu razele cationilor în poziția cărora sunt introduse. Majoritatea măsurătorilor electrice sunt realizate pe materiale a căror dimensiune este micrometrică. M. Amami și coautorii [83] au investigat rezistivitatea electrică a compusului $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CrO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Palierul de temperatură între care s-au realizat măsurătorile fiind 300 – 1073 K în atmosferă de argon. În urma măsurătorilor s-a constatat că rezistivitatea crește ușor în jurul valorii de 200 °C, după care urmează o scădere bruscă, urmată apoi de două pierderi de rezistivitate în jur de 300 °C și respectiv 400 °C, conform figurii 1.4. a. După temperatura de 450 °C, rezistivitatea rămâne aproape constantă. Aceste anomalii nu sunt reversibile. Se observă că, de fapt, pe palierul de răcire nu există nici o modificare semnificativă a rezistivității, ceea ce poate fi văzută în toată gama de temperatură care să indice un comportament metalic al probei. Da Li și coautorii [84] au investigat rezistivitatea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$). După cum se poate observa din figura 1.4. b. rezistivitatea este dependentă de temperatură. Valorile rezistivității ρ la temperatura de 300 K pentru $x = 0, 0.05, 0.10$ și 0.20 sunt $3.4 \times 10^3 \Omega\text{cm}$, $415 \times 10^3 \Omega\text{cm}$, $245 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ și respectiv $45 \times 10^3 \Omega\text{cm}$. Rezistivitatea probelor substituie cu Mn este mult mai mare decât a compusului pur CuCrO_2 . În cazul în care concentrația de Mn este mai mică de ($x = 0.10$), rezistivitatea crește, iar în cazul în care concentrația de Mn este mai mare de ($x = 0.10$) rezistivitatea scade. Acest lucru datorându-se unor interacțiuni care pun în evidență mobilitatea golurilor în interiorul compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, o interacțiune putând să apară între $\text{Mn}^{+3} - \text{O} - \text{Cr}^{+3}$ în ceea ce privește configurația electronică ($t_{2g}^3 e_g^0$) a Mn^{+4} și Cr^{+3} [85].

În cazul compusului $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) [9], coeficientul Seebeck tinde să crească cu creșterea temperaturii și scade cu creșterea conținutului de Pt conform figurii 1.4. c. Valorile coeficientului Seebeck la temperatura de 300 K sunt 261, 249, 242 și 240 $\mu\text{V/K}$, pentru conținutul de Pt ($x = 0, 0.01, 0.03$ și respectiv 0.05). În cazul conductivității electrice pentru compusul $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), funcție de temperatură între (300 - 960 K), se poate observa o creștere rapidă a conductivității atât cu creșterea temperaturii cât și cu creșterea conținutului de Pt.

Valorile conductivității electrice la temperatura de 300 K pentru conținutul de Pt ($x = 0, 0.01, 0.03$ și 0.05) sunt de 3.5, 5.0, 8.0 și respectiv 11.0 S/cm. Pentru proba în care conținutul de Pt este de ($x = 0.05$) la temperatura camerei, conductivitatea electrică are valoarea de (11.0 S/cm), valoare care este de aproximativ patru ori mai mare decât a compusului CuFeO_2 (3.5 S/cm). La temperatura de 960 K, valoarea conductivității este de 12.5, 16.5, 19 și respectiv 23 S/cm pentru conținutul de Pt de ($x = 0.0, 0.01, 0.03$ și respectiv 0.05) .

1.3. Proprietăți termoelectrice ale materialelor cu structură delafossitică 25

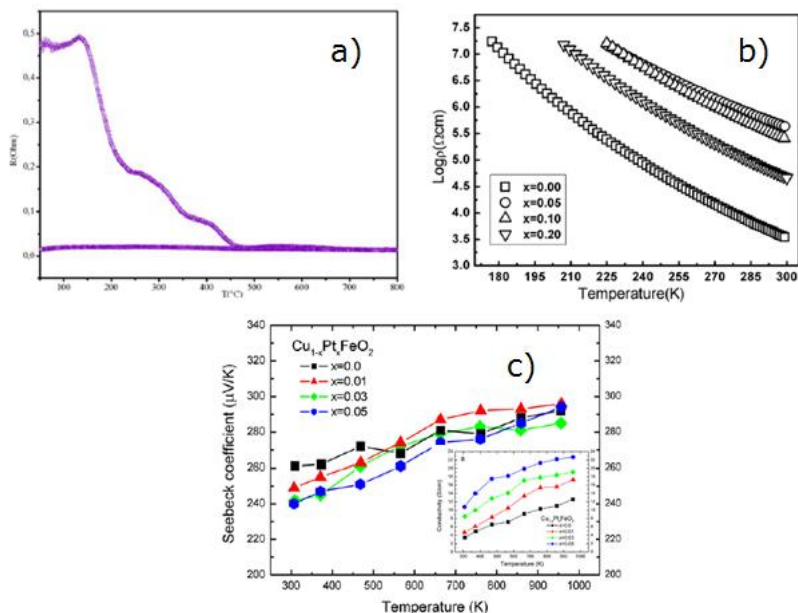


Figura 1.4. Variația rezistivității funcție de temperatură pentru compușii
a) $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CrO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [83], temperatura între 300 – 1073 K,
b) $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$), temperatura între 180- 300 K, c) $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$
($0 \leq x \leq 0.05$), temperatura între 300- 960 K [9]

Dacă structurile delafossitice pe bază de Cu sunt predominante de tip - p , compușii CuInO_2 și AgInO_2 pot fi donatori substituiți de tip - n . Compusul CuInO_2 este unic deoarece permite substituția bipolară, demonstrată de Yanagi și coautorii prin substituție cu Ca^{2+} și Sn^{4+} [86].

Performanțele unui material termoelectric sunt determinate de valoarea figurii de merit,

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad [87] \quad (1.1)$$

unde:

- S - coeficientul Seebeck
- σ - conductivitatea electrică
- k - conductivitatea termică
- T - temperatura absolută

Dimensiunea figurii de merit este proporțională cu, coeficientul Seebeck, temperatura și conductivitatea electrică și invers proporțională cu conductivitatea termică. În multe domenii de cercetare legate de noile materiale termoelectrice se fac cercetări pentru a se reduce conductivitatea termică a structurii materialelor, valoarea sa minimă realizându-se atunci când toți fononii au drum liber, având o distanță egală cu a atomilor constitutivi.

Conductivitatea termică k se referă la transferul de căldură printr-un material și reprezintă suma a doua contribuții, a structurii și a purtătorilor de sarcină [88].

$$K = k_L + k_E \quad [89] \quad (1.2)$$

unde: k_L - conductivitatea termică a structurii [W/mK]
 k_E - contribuția electronică

Conductivitatea electrică și conductivitatea termică sunt interdependente, iar σ este legat de k_E prin Legea lui Wiedemann-Franz.

$$K_E = L_0 \sigma T \quad [89] \quad (1.3)$$

Raportul este egal la o temperatură dată. Numarul Lorenz (L_0) este dat de relația :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (1.4)$$

unde numarul Lorenz este $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-1}$

Pentru compușii cu structură delafossitică, valori foarte bune a figurii de merit au fost obținute pentru $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$ având o valoare a figurii de merit $ZT = 0.14$ la 1100 K [90], care este de 5 ori mai mare decât a compusului CuFeO_2 [91]. Compusul CuCrO_2 substituit cu Mn, are o valoare a figurii de merit de $ZT = 0.10$ [92] la o temperatură de 1100 K.

CAPITOLUL II

METODE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A MATERIALELOR CU STRUCTURĂ DELAFOSSITICĂ

2.1. Metode de obținere a materialelor cu structură delafossitică

Deși există mai multe metode de sinteză pentru compușii cu structură delafossitică, majoritatea acestora sunt obținuți prin metoda reacțiilor în stare solidă, de obicei în atmosferă de Ar. Cel mai important lucru în cazul oricărei metode de sinteză este de a controla raportul stoichiometric între reacții, care este necesar pentru a face măsurători reproductibile de conductivitate și mobilitate a acestor materiale. În cele ce urmează se prezintă câteva dintre cele mai reprezentative metode de sinteză a compușilor cu structură delafossitică.

2.1.1. Tehnica depunerii prin filme subțiri

Această tehnică implică sinteza compusului cu structură delafossitică prin depunerea unui film subțire pe substrat. Printre tehnicile de depunere a filmelor subțiri amintesc: tehnica de depunere cu laser pulsant, tehnica pulverizării în radiofrecvență (RF).

Metoda depunerii cu impulsuri laser: este o metodă nouă dar foarte eficientă pentru depunerea filmelor subțiri. Procedul este costisitor dar facilitează depunerea unor filme de înaltă calitate cu un foarte bun control al grosimii filmelor. Compușii cu structură delafossitică preparați cu această metodă sunt CuAlO_2 [28, 64, 65], CuGaO_2 [73, 74], CuInO_2 substituit cu Ca [86], CuScO_2 [77], CuCrO_2 nesubstituit [93] și CuCrO_2 substituit cu Mg [94]. Mediul de reacție pentru ce-a mai mare parte a materialelor implică prezența oxigenului. În cele mai multe cazuri, după depunerea filmului la temperatură înaltă, s-a realizat un exces de oxigen pentru a obține conductivitatea de tip - p conform formulei 2.1.



unde:

O_o – atomul de oxigenul din structură

V – vacanțele cationului monovalent M^{I} și cationul trivalent M^{III}

h - golurile

x, -, + – semnul sarcinii care este neutru , negativ sau pozitiv

28 Metode de obținere și caracterizare a materialelor cu structură delafossitică - II

În general această tehnică se realizează cu ajutorul unui laser pulsant care are o energie foarte mare fiind plasat la o anumită distanță de suport. Compusul delafossitic se vaporizează și condensează pe acesta într-o varietate controlată de straturi. Materialele din care este confecționat suportul pot fi: din cuarț, ZrO_2 stabilizat cu Y_2O_3 . Această tehnică necesită o temperatură a substratului variind între 450 – 700 °C și un vid de 10^{-6} Pa.

Metoda pulverizării în radiofrecvență (RF): Tehnica pulverizării este una dintre cele mai populare tehnici de depunere a filmelor subțiri din întreaga lume. Costul acestei tehnici este mult mai redus, iar suprafața utilă de depunere fiind mai mare decât în cazul tehnicii prin depunere cu impulsuri laser. Această metoda se folosește pentru producția pe scară largă a filmelor subțiri utilizate în diferite aplicații. Printre compușii preparați cu această metodă se numără: $CuGa_{0.5}Fe_{0.5}O_2$ [58], $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ [69], $AgInO_2$ [60]. Metoda pulverizării necesită un vid de 10^{-4} Pa, iar temperatura variază între 100 – 700 °C. Depunerea se face pe suport de sticlă.

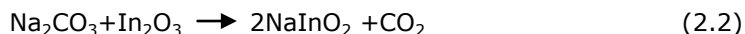
2.1.2. Metoda reacțiilor în stare solidă

Cea mai uzuală metodă de sinteză a pulberilor este metoda clasică, sau metoda ceramică, care are la bază calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri ale metalelor dorite la temperaturi suficient de ridicate, astfel încât reacțiile în fază solidă să se desfășoare cu o viteză cât mai mare.

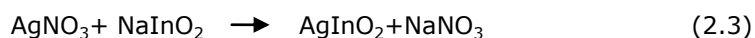
Această tehnică nu este potrivită pentru sintetizarea compușilor cu structură delafossitică pe bază de Ag, Pt sau Pd, dar este o tehnică promițătoare pentru sintetizarea compușilor cu structură delafossitică pe bază de Cu. Singura excepție o face compusul $CuInO_2$, pentru care reacțiile de schimb de cationi sunt singura modalitate de a sintetiza faza delafossitică [53,95]. Pentru a stabili Cu monovalent este necesar să se atingă o temperatură ridicată de până la 1000 – 1200 °C. Această metodă are o serie de dezavantaje cum ar fi: utilizează temperaturi înalte, dificultatea obținerii omogenității compoziționale și respectarea stoechiometriei stabilite inițial produsului, distribuția granulometrică este destul de variată.

2.1.3. Metoda oxidării în flux

Metoda oxidării în flux facilitează reacțiile cu schimbi de ioni. Această tehnică folosește un punct de topire scăzut iar unul dintre materiale se folosește ca și catalizator pentru reacția cu schimb de ioni (Clorura sau Nitratul) [34, 53, 96]. Ca exemplu, compusul cu structură delafossitică $AgInO_2$ nesubstituit și substituit poate fi sintetizat printr-o singură reacție în două etape [96, 97]. Astfel în prima etapă are loc obținerea compusului $NaInO_2$ prin metoda reacțiilor în stare solidă, conform reacției 2.2.



Pulberea de $NaInO_2$ este apoi reacționată într-un flux de $AgNO_3 - KNO_3$ pentru a obține faza pură delafossitică conform următoarei reacții:



Surplusul de NaNO_3 și KNO_3 poate fi eliminat utilizând apă distilată, rămânând astfel doar compusul AgInO_2 cristalin. Dopanții care sunt în soluția solidă în fază de precursori NaInO_2 devin încorporați în interiorul fazei delafossitice. În acest mod doparea compusului AgInO_2 cu Sn duce la creșterea conductivității electrice. Din cauza temperaturii scăzute acest tip de reacții pot dura până la 4 zile [53, 96].

2.1.4. Metoda hidrotermală

2.1.4.1. Considerații generale referitoare la procesul de sinteză hidrotermal

Sinteza hidrotermală implică reacții chimice în soluție apoasă la o temperatură mai mare decât cea ambiantă și presiunea de peste 1 bar, într-un sistem închis ermetic, în care reacțiile chimice au loc în urma transportului reactanților în fază lichidă, ceea ce conduce la apariția spontană a centrelor de nucleație și creșterea pe acestea a materialului proiectat. Deoarece reacțiile chimice se desfășoară într-un recipient închis ermetic (autoclava), presiunea vaporilor de apă crește, pe măsură ce crește temperatura peste temperatura de fierbere în condiții normale [98]. Cu ajutorul diagramei Kennedy [99] prezentată în figura 2.1. se poate determina presiunea de lucru prin alegerea temperaturii și a gradului de umplere. Când apa este folosită ca și solvent constanta dielectrică și vâscozitatea sunt foarte importante, acestea scad cu creșterea temperaturii și cresc cu creșterea presiunii, efectul predominant fiind temperatura [81, 100].

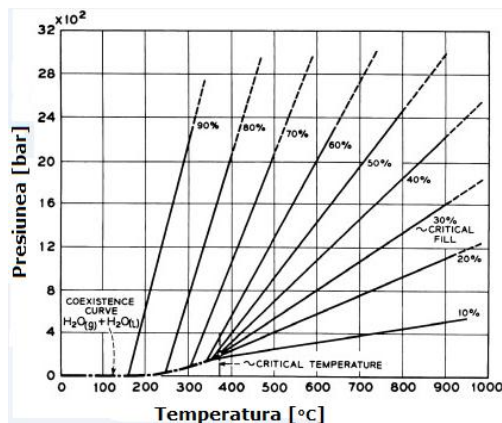


Figura 2.1. Diagrama temperatură - presiune - grad de umplere în sistemul hidrotermal pentru apă

Metoda hidrotermală prezintă avantajul, că se poate obține un produs cristalin și omogen, la o temperatură de reacție relativ scăzută. Avantajele cele mai importante ale metodei hidrotermale constau în faptul că nu favorizează aglomerarea particulelor, astfel se obține o distribuție dimensională relativ scăzută, omogenitatea fazei și controlul asupra morfologiei particulelor. Trebuie avut în vedere faptul că dimensiunea particulelor constituie un factor critic pentru performanța materialului în cadrul diverselor aplicații.

30 Metode de obținere și caracterizare a materialelor cu structură delafossitică - II

În cazul sintezei materialelor oxidice cu structură delafossitică de tipul ABO_2 în condiții hidrotermale se poate face atât la temperaturi joase până în $250\text{ }^\circ\text{C}$ și presiuni de până la 20 bar precum și la presiuni și temperaturi înalte peste $300\text{ }^\circ\text{C}$ și presiuni de până la 220 bar.

În cazul obținerii compusului $CuCrO_2$ cu structură delafossitică nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranziționale la temperaturi și presiuni scăzute am folosit ca instalație de sinteză autoclava de teflon de tip Morey care este introdusă într-o camasă de oțel inoxidabil, inert din punct de vedere chimic față de mediul de lucru, la care închiderea se face cu ajutorul filetelui. Încalzirea autoclavelor sa realizat cu ajutorul unei etuve de laborator ECVR 50, la care temperatura este omogenă în tot interiorul etuvei. Avantajul utilizării teflonului este ca se poate utiliza un mediu bazic sau acid fără a afecta pereții autoclavei. În incinta de teflon se poate realiza experimente la temperaturi de până la $250\text{ }^\circ\text{C}$ și presiunea sub 100 bar. Instalația experimentală este reprezentată în figura 2.2. a.



Figura 2.2. Autoclave de laborator și sisteme de încălzire a) temperaturi joase ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$), b) temperaturi înalte ($> 300\text{ }^\circ\text{C}$)

Pentru obținerea la temperaturi și presiuni înalte a compuşilor oxizi cu structură delafossitică se utilizează mai multe tipuri de autoclave. Materialele din care sunt fabricate aceste autoclave pot fi, oțeluri inoxidabile austenitice, oțeluri inoxidabile refractare, superaliaje pe bază de fier, nichel și titan. Aceste oțeluri au o rezistență foarte bună la coroziune chimică, la caracterul acid sau bazic al solventului, precum și foarte bune proprietăți termice și mecanice. În proiectarea autoclavelor, un lucru esențial de care trebuie să se țină seama, este rezistența la ruperea de fluaj, care se datorează timpului de utilizare, datorită căruia are loc ruperea materialului tensionat la o temperatură dată.

Autoclava de oțel în interiorul căreia s-au desfășurat experimentele de sinteză la temperaturi înalte a compusului $CuCrO_2$ nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranziționale, care face obiectul acestei lucrări, este realizată dintr-un oțel refractar (12NiCr 250) înalt aliat, inert din punct de vedere chimic față de mediul de lucru. Etanșarea autoclavei se face cu ajutorul unui sistem de tip Bridgman modificat iar închiderea se face cu ajutorul filetelui. Aceasta este reprezentată în figura 2.2. Proiectarea și construcția autoclavei este prezentată în anexa 1.

2.1.4.2. Studiul actual al curgerilor de fluide din interiorul autoclavelor pentru creșterea de cristale în sinteza hidrotermală

Înțelegerea mecanismelor ce guvernează procesul hidrotermal și a condițiilor specifice sintezei unor materiale greu solubile în condiții obișnuite de presiune și temperatură reprezintă o bună motivație pentru elaborarea unor cercetări aprofundate asupra dinamicii fluxului de fluid în interiorul autoclavelor destinate creșterii de cristale [101]. Creșterea cristalelor prin metoda hidrotermală se constituie atât ca o activitate industrială ce are scopul de a obține cristale prelucrabile de calitate superioară, cât și experimentelor de laborator [102 - 107].

În cadrul procesului hidrotermal are loc solubilizarea materialului nutritiv precursor și creșterea cristalelor pe germeni [108]. Procesul, deosebit de complex din punct de vedere fizic și chimic, se desfășoară în autoclave de sinteză, în mediu mineralizator lichid, la presiuni și temperaturi mari, într-un gradient de temperatură între zona inferioară a autoclavei cu temperatura mai mare în care se află plasat materialul nutritiv și zona superioară, aflată la temperatură mai joasă în care se află plasați germeii [102]. Diferența de temperatură dintre cele două zone favorizează procesul de solubilizare a materiei prime în soluția mineralizatoare și transportul acesteia spre zona superioară prin formarea unor curenți de convecție ascendenți de lichid mineralizator. Ioni de material nutritiv sunt transportați astfel la suprafața germenilor, iar cei a căror energie de legătură este compatibilă cu cea a suprafeței, se vor adsorbi ordonat pe aceasta. [109]. Procesul de curgere a fluidului în autoclavă are inclusiv rolul de a stabili valoarea de proces a celor două temperaturi, superioară și inferioară, în final, a profilului gradientului de temperatură în interiorul acesteia. S-a constatat că introducerea unei șicane situată între zona de creștere și zona de solubilizare îmbunătățește semnificativ procesul de creștere și calitatea cristalelor [102, 110] deoarece contribuie la dirijarea curenților de lichid și uniformizează temperatura în cele două zone. Fluxul de fluid din interiorul autoclavelor acoperă o gamă largă de regimuri de curgere, de la curgere laminară stabilă, până la fluxuri extrem de turbulente, în funcție de gradientul de temperatură, deschiderea șicanei, dimensiunile recipientului, gradul de umplere, de presiune și temperatură.

Studiul curgerii fluidelor în interiorul autoclavelor a fost intens studiat, iar în cele ce urmează voi face o actualizare a celor mai reprezentative eforturi ale unor specialiști în tehnica hidrotermală culese din literatura de specialitate:

Chatterjee și coautorii în anul 2000 [111] au propus un model tridimensional de adaptare la un volum finit. Acest sistem numeric a fost aplicat la modelarea curgerilor în interiorul autoclavelor. Raportul dintre dimensiunile autoclavei (înălțime/diametrul autoclavei) este de 1.5, iar cele două camere sunt delimitate de o șicană. Modelul are o regiune poroasă în zona inferioară unde se află materialul nutritiv. Încălzirea se face doar în zona inferioară, iar vizualizarea fluidului are loc în zona superioară. Sa constatat că în zona superioară fluxul de fluid urcă pe mijloc și coboară pe pereții autoclavei. Viteza de curgere a fluidului fiind mult mai mică în zona inferioară decât în zona superioară.

Chen și coautorii [112] au studiat fluxurile de curgere a fluidului în interiorul unei autoclave cu dimensiuni mici, având un raport a dimensiunilor mai mare. Diametrul interior fiind de 22.5 mm iar înălțimea totală a autoclavei fiind de 365 mm. Modelele fluxului de caldura au fost obținute pentru creșterea cristalelor. În zona inferioară unde se află materialul nutritiv are o înălțime de 102 mm și a fost modelată ca și o zonă poroasă (unde au loc forțe de frecare suplimentare

32 Metode de obținere și caracterizare a materialelor cu structură delafossitică - II

datorită suprafețelor materialului nutritiv). Din dimensiunile specifice a autoclavei și ținând cont de temperatura și presiunea din interiorul autoclavei s-a constatat că, curgere este laminară. Germenii aflați în zona superioară a autoclavei și efectele lor asupra curgerii fluidului nu au fost luate în considerare. Structura fluxului obținut arată că în zona peretelui autoclavei fluidul curge în straturi iar în zona din mijloc are loc un jet de fluid care începe să ia naștere de la șicană și se duce până în partea de sus a autoclavei. Și în acest caz viteza de curgere a autoclavei este mult mai mare în zona superioară decât în zona poroasă.

Popov și coautorii [113] au simulat fluxul de lichid dintr-o autoclavă cu dimensiuni mici. Raza interioară a autoclavei este de 15 mm iar înălțimea ei este de 300 mm. În aceste condiții s-a determinat fluxul de fluid care este laminar. În zona superioară s-a utilizat un singur germene, iar cele două zone sunt delimitate de o șicană. Zona materialului nutritiv a fost modelată ca o zona poroasă folosindu-se ecuațiile lui Darcy-Brinkman-Forchheimer. Temperaturile specifice de pe pereții laterali ai autoclavei au fost măsurate experimental. Simularea fluxului de fluid arată că este o structură multivortex, unde viteza de curgere în zona poroasă este mult mai mică ca ce-a din zona de depunere pe germeni.

Masada și coautorii [114] au studiat fluxul de fluid într-o autoclavă pentru creșterea cristalelor de ZnO. Autoclava și fluxul de fluid au fost considerate axial simetrice. Germenii din zona superioară nu au fost luați în considerare în timpul modelării. Zona materialului nutritiv a fost modelată ca o zona poroasă folosind relația lui Ergun. Deoarece în urma calculului s-a determinat că, curgerea este turbulentă modelul utilizat fiind $k - \omega$. În acest studiu s-au comparat modele diferite de șicană cu modele teoretice utilizându-se șicană cu unghiul de 0° și până la șicană cu unghiul de 20° în formă de pâlnie. În urma studiului s-a constatat că unghiul ideal pentru deschiderea șicanei este de 20° . Într-o altă lucrare Masada și coautorii [115] au prezentat studiile făcute pentru curgerea de fluide și distribuția temperaturii în apropierea șicanei în timpul procesului hidrotermal luând în considerare o șicană plată și o șicană în formă de pâlnie a cărei unghi variază de la 20° la 40° . Comparând rezultatele obținute s-a constatat că șicana cu unghiul de 20° față de șicana plată dublează rata de schimb a fluxului de fluid iar diferența de temperatură dintre cele două zone se micșorează la doar 1.9°C .

2.1.4.3. Studiul fenomenului de transport de căldură

Studiul fenomenului de transport de căldură între straturile de lichid atunci când lichidul este în mișcare și/sau între un fluid în mișcare și o suprafață în contact cu acesta, atât fluidul cât și suprafața de contact fiind la temperaturi diferite se numește "transfer de căldură prin convecție". Transferul de căldură prin convecție are loc pe scară largă în numeroase aplicații, de exemplu, în timpul unei operațiuni de prelucrare pentru răcirea instrumentului de tăiere, răcirea componentelor electronice într-un calculator, generarea și condensarea aburului într-o instalație de energie termică, încălzirea și răcirea clădirilor, izolația termică a unei nave spațiale, toate acestea implică un transfer de căldură prin convecție.

Rata transferului de căldură depinde de proprietățile fluidului, precum și alte proprietăți în afară de câmpul de viteze. Investigarea vitezei dinamice a transferului de căldură este o treabă extrem de dificilă. Transferul de căldură prin convecție,

transferă energia de la suprafața fierbinte a lichidului, difuzând astfel căldura prin lichidul de amestec în mare parte, datorită mișcării fluidului.

Ecuția fundamentală a mecanismului de transport de căldură prin convecție este încă reglementată de legea lui Fourier. Această lege prevede că rata de transfer de căldură q , pe unitatea de suprafață într-o direcție dată \hat{n} este dată mai jos:

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial \hat{n}} \quad (2.4)$$

unde k este conductivitatea termică a fluidului [W/mK].

2.1.4.4. Convecția naturală și forțată

Modul în care are loc transferul de căldură prin convecție se împarte în două categorii fundamentale: convecție naturală și forțată. Fenomenul este numit "convecție forțată", în cazul în care un agent extern produce mișcarea de exemplu, un lichid, vântul, un ventilator preia însăși mișcarea corpului încălzit. În contrast cu aceasta, procesul este definit ca și "convecție liberă sau naturală" în cazul în care nu forța externă este ceea ce pune fluidul în mișcare, ci fluxul rezultat din diferența de densitate datorită gradientului de temperatură. Principala diferență dintre convecția naturală și forțată constă în natura generării fluxului de fluid.

În convecția naturală, interacțiunea dintre diferența de densitate cu câmpul gravitațional este invariabil legată de domeniile de temperatură. Astfel, mișcarea nu este cunoscută la început și acest lucru face determinarea fluxului și a transferului de căldură mult mai complicat decât convecția forțată.

În cazul în care se consideră o suprafață plană scufundată într-un lichid în care fluxul de convecție naturală este constant și laminar, iar lichidul este Newtonian cu proprietăți constante, iar singura excepție este diferența de densitate $\rho - \rho_\infty$ care trebuie să fie luată în considerare deoarece această diferență de densitate dintre interiorul și exteriorul stratului limită dă naștere la forța de plutire și susține fluxul. Profilul de viteză și temperatură pentru fluxul de convecție naturală este prezentat în figura 2.3.

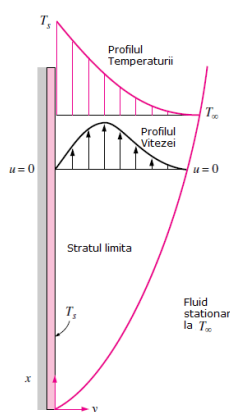


Figura 2.3. Profilul de viteză și de temperatură pentru fluxul de convecție naturală peste o placă verticală fierbinte la temperatura T_s imersată într-un lichid la temperatura T

34 Metode de obținere și caracterizare a materialelor cu structură delafossitică - II

Spre deosebire de convecția forțată, (în cazul convecției naturale) viteza fluidului este zero, la marginea exterioară a stratului limită, precum și la suprafața plăcii. Acest lucru este de așteptat deoarece lichidul dincolo de stratul limită este staționar. Astfel, viteza fluidului crește cu distanța de la suprafață, atinge un maxim, și, treptat, scade la zero la o distanță suficient de îndepărtată de suprafață. La suprafață, temperatura lichidului este egală cu temperatura plăcii și treptat scade la temperatura fluidului din jur, la o distanță suficient de îndepărtată de suprafață, așa cum se arată în figura 2.3.

În studiul prezentat în capitolul 6 se vor folosi următoarele ecuații:

Ecuația de continuitate care este o expresie exactă pentru legea conservării masei unui volum elementar în câmpul fluxului de fluid fiind dată de ecuația:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{V}) = 0 \quad [116] \quad (2.5)$$

unde:

ρ - densitatea fluidului [kg/m³],
 t - timpul [s]
 V - vectorul viteză [m/s]

Pentru fluxul independent de timp și anume pentru un flux constant se reduce la:

$$\nabla(\rho \vec{V}) = 0 \quad (2.6)$$

Pentru fluide incompresibile, ρ este constant și ecuația de continuitate devine

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (2.7)$$

Ecuația fundamentală a energiei este :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla T = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \cdot \nabla^2 T \quad [116] \quad (2.8)$$

unde:

k - conductivitatea termică a fluidului [W/mK]
 T - temperatura absolută [K]
 C_p - căldura specifică [J/KgK]
 ρ - densitatea fluidului [kg/m³]

Ecuația momentului s-au ecuațiile de mișcare guvernează comportamentul dinamic al lichidului în mișcare. Aceste ecuații sunt obținute fie prin aplicarea legii conservării impulsului unui volum de control elementar în domeniul fluxului de fluid sau de legea a doua a lui Newton de mișcare a unei particule într-un lichid elementar.

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} = - \frac{1}{\rho} \cdot \nabla P + \nu \nabla^2 \vec{V} + F \quad (2.9)$$

În conformitate cu aproximarea Boussinesq, variația densității este luată în considerare numai în termen de imersie în ecuația impulsului și este dată de [117]

$$F = g \cdot \beta \cdot (T - T_0) \quad (2.10)$$

2.1.4.5. Definirea unor parametri adimensionali

Numărul Grashof (Gr) este o cantitate adimensională utilizat în analiza distribuției vitezei în sistemele de convecție liberă. El este folosit pentru a aproxima rația de contrapresiune a forței care acționează asupra lichidului vâscos în dinamica fluidelor.

$$G_r = \frac{g\beta(T_h - T_c) \cdot L^3}{\nu^2} \quad (2.11)$$

unde:

g - accelerația gravitațională	[m/s ²]
ν - vâscozitatea cinematică	[m ² s ⁻¹]
β - coeficient de dilatare termică	[K ⁻¹]
L - lungimea	[m]
T _h - temperatura suprafeței calde	[K]
T _c - temperatura suprafeței reci	[K]

Numărul Grashof este aplicat în studiul care include convecția naturală. În convecția naturală numărul Grashof joacă același rol, care este jucat de numărul Reynolds în convecția forțată. Trecerea de la curgerea laminară la curgerea turbulentă în convecția naturală apare în intervalul în care numărul Grashof este $10^8 < Gr < 10^9$. Stratul limită este turbulent când numărul Grashof este mai mare de 10^9 iar stratul limită este laminar când numărul Grashof mai mic de 10^8 .

Numărul Prandtl (Pr) este special aplicat pentru transferul de căldură și cuprinde unele proprietăți ale fluidului de lucru. El este numărul adimensional care se aplică în studiul de difuziune în sistemele de curgere. Acesta este definit ca raportul dintre vâscozitatea cinematică la difuzivitate moleculară sau, de asemenea, poate fi numit ca raport între difuzivitatea momentului. Ecuația numărului Prandtl este:

$$P_r = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{C_p \cdot \mu}{k} \quad (2.12)$$

unde:

ν - vâscozitatea cinematică	[m ² s ⁻¹]
α - difuzivitatea termică	[m ² /s]
C _p - căldura specifică	[J/KgK]
μ - vâscozitatea dinamică	[Pa s]
k - conductivitatea termică	[W/mK]

Numărul Prandtl poate fi legat de grosimea straturilor limită termic și al vitezei, deoarece este cunoscut ca raportul dintre stratul limită al vitezei la stratul limită termic. Atunci când numărul Prandtl este mic, se poate concluziona faptul că, căldura difuzează mai repede în comparație cu viteza și prin urmare, grosimea stratului limită termic este mult mai mare decât stratul limită al vitezei.

Numărul Rayleigh este definit ca un număr adimensional, care este legat, de fluxul de emersie condus prin convecție liberă. Numărul Rayleigh este indicat ca fiind produsul dintre numărul Grashof și numărul Prandtl, fiind prezentat în ecuația de mai jos:

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{g\beta(T_h - T_c) \cdot L^3}{\nu\alpha} \quad (2.13)$$

Din studiile clasice, când o mică schimbare a temperaturi între doi pereții, rezistența fluidului vâscos și difuzarea caldurii pot fi folosite pentru a echilibra forța de emersie. În mod normal, lichidul va rămâne în starea de echilibru sau nemișcat până când va exista o diferență de temperatură ce depășește o anumită valoare critică a temperaturi, aceasta va conduce lichidul, astfel încât va deveni instabil și se provoacă o mișcare de convecție. Astfel, convecția sau starea instabilă începe să apară atunci când număr Rayleigh a atins valoarea critică [118].

Numărul Nusselt (Nu) convecția este unul dintre mecanismele de bază unde are loc transferul de căldură și putem să-l cuantificăm folosind coeficientul de transfer termic. Această cantitate este apoi transformată într-un parametru adimensional cunoscut sub numele de număr Nusselt. În cazul în care se produce convecție, acesta este utilizat pentru a măsura îmbunătățirea transferului de căldură.

$$Nu = \frac{c_h(T_p - T_f)}{k(T_p - T_f)/L} = \frac{c_h L}{k} \quad (2.14)$$

Unde:

c_h - coeficient de transfer de căldură	[W/m ² K]
T_p - temperatura peretelui	[K]
T_f - temperatura fluidului	[K]
k - conductivitatea termică	[W/mK]

2.2. Metode de caracterizare a materialelor cu structură delafossitică

2.2.1. Difracția de raze X

Difracția de raze X este o tehnică nedistructivă care permite obținerea de informații exacte despre compoziția chimică și structura cristalină a materialelor naturale și de sinteză artificială. Principiul de bază al acestei metode constă în legătura dintre împrăștierea radiației X și așezarea în spațiu a atomilor. Difracția de raze X este o metodă de analiză structurală curent folosită în studiul monocristalelor sau policristalelor pentru determinarea structurii cristaline, determinări calitative și cantitative de faze, transformări de faze, determinări ale parametrilor de rețea, ale tensiunilor interne, sau ale dimensiunilor cristalitelor.

Considerăm un număr de N atomi distribuiți la egală distanță unul de celălalt de-a lungul unei drepte. Distanța dintre centrele a doi atomi vecini „ a ”, adică ordinul ei de mărime, este acela al diametrului atomic. Determinarea modului de aranjare a atomului în acest corp imaginar se reduce la măsurarea mărimii „ a ”.

Această determinare poate fi efectuată observând modul în care ansamblul de atomi împrăștie coerent o radiație a cărei lungime de undă λ este comparabilă cu distanța interatomică. Considerăm o undă plană ce interacționează cu șirul de atomi; fie θ_0 unghiul pe care normala la frontul de undă al undei incidente îl face cu dreapta de-a lungul căreia sunt așezați atomii, iar θ , unghiul dintre direcția de propagare a undei împrăștiate și aceeași dreaptă. În figura 2.4 se vede diferența de drum între undele împrăștiate de doi atomi vecini A și B ca fiind egală cu diferența distanțelor $A'B = AB \cos\theta$ și $BB' = AB \cos\theta$.

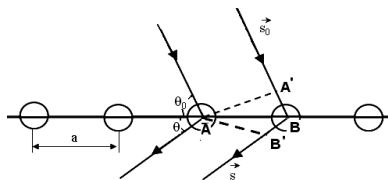


Figura 2.4. Diferența de drum între undele împrăștiate de doi atomi vecini [119].

Dacă \vec{s}_0 și \vec{s} sunt vectorii a căror mărime este egală cu unitatea și a căror direcție și sens corespund direcțiilor de propagare a undei incidente și respectiv a celei împrăștiate, atunci distanțele $A'B$ și BB' pot fi exprimate prin produsele scalare $\vec{s}_0 \cdot \vec{a}$ și $\vec{s} \cdot \vec{a}$, unde \vec{a} este vectorul AB . Condiția apariției unui maxim de difracție este ca diferența de drum $BB' - A'B$ să fie egală cu un multiplu întreg H al lungimii de undă [119]

$$\vec{s} \cdot \vec{a} - \vec{s}_0 \cdot \vec{a} = H \lambda \quad (2.15)$$

Determinând experimental direcția după care radiația incidentă este împrăștiată coerent de către șirul de atomi și măsurând unghiul definit de vectorii \vec{s}_0 și \vec{s} se poate determina din relația (2.15) mărimea căutată a dacă lungimea de undă λ este cunoscută.



Figura 2.5. Difractometrul de raze X (RX) Pro MPD Panalytical

Pentru caracterizarea compusului CuCrO_2 cu structură delafossitică nesubstituit și substituit cu ioni materiale tranziționale am folosit un difractometru cu raze X de tip X'Pert Pro MPD (Panalytical) (figura 2.5) cu tub de raze X, cu anod de Cu, având lungimea de undă $\lambda=0,154$ nm. Pentru toate probele unghiul $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, pasul fiind de 0.131 secunde, iar timpul unui spectru fiind de 60 min. Spectrele au fost interpretate și analizate cu ajutorul programului X'Pert HighScore Plus având baza de date activă.

2.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)/spectrometru cu energie dispersată de raze X (EDAX)

Mare parte din tehnicile de analiză folosite în studiul corpului solid folosesc ca sonde de investigare fascicule de electroni. La bombardarea unui material cu un fascicul de electroni accelerați, o parte a acestora determină o multitudine de fenomene, în afara porțiunii transmise, iar o altă parte interacționează la suprafață, dând naștere la procese de emisie secundare, excitarea atomilor materialului cu emisie de raze X caracteristice, fotoni sau electroni Auger [120,121]. Pentru a putea exploata diversele semnale ce se pot obține este necesară cunoașterea interacției dintre un fascicul de electroni și substanță. Microscopul electronic de baleiaj sunt folosite la studiul ultramorfologiei suprafeței cu ajutorul electronilor secundari sau reflectari. Acest tip de microscop dă posibilitatea examinării unor materiale cu o grosime ce variază între câțiva centimetri și 1 cm înălțime cu suprafețele neregulate, furnizând imagini tridimensionale ale obiectelor cercetate. Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari care apar în urma bombardării probei cu fasciculul primar de electroni.

Fasciculul de electroni produs de tunul electronic este micșorat la maxim prin intermediul a două sau trei lentile electromagnetice urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul extrem de îngust cu diametrul sub 100 \AA , care este proiectat pe probă. Cu ajutorul a două bobine de deflexiune, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice activate de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste probă, realizându-se o baleiere a suprafeței acesteia [122].

Baleierea se poate realiza în două moduri:

- prin deviația fasciculului de electroni cu ajutorul unor campuri electrostatice sau electromagnetice variabile cu două direcții reciproc perpendiculare;

- prin deplasarea mecanică a probei în fasciculul electronic menținut fix [123]

Astfel, un microscop electronic cu baleiaj (SEM) are un mers al razelor care formează imaginea similar cu cel dintr-un microscop optic biologic. Rezoluția unui sistem optic se definește ca distanța minimă dintre două obiecte care produc imagini separabile și se exprimă prin relația [124]:

$$d = 0,61 \lambda / n \sin\theta \quad (2.16)$$

unde:

λ - lungimea de undă a radiației cu care s-a obținut imaginea

θ - semiapertura unghiulară a lentilei sistemului optic

n - indicele de refracție al mediului.

2.2. Metode de caracterizare a materialelor structură delafossitică 39

Deci, cu cât lungimea de undă a radiației este mai mică, cu atât rezoluția este mai bună. În cazul microscopiei optice, dacă se consideră o lungime de undă a lumini de aproximativ 200 nm, se obține o rezoluție de aproximativ 2000 Å.

În cazul electronilor accelerați de o diferență de potențial V , lungimea de undă a radiațiilor asociate este dată de relația [124]:

$$\lambda = h / [2meV(1+eV/2mc^2)]^{1/2} \quad (2.17)$$

Unde:

- h - constanta lui Planck
- m - masa electronului
- e - sarcina electronului
- c - viteza luminii
- V - tensiunea de accelerare

La tensiunile de accelerare uzuale în microscopia electronică se obțin lungimi de undă mai mici de aproximativ $10^4 - 10^5$ ori decât lungimea de undă a luminii. Prin urmare, rezoluția microscopelor electronice este net superioară celor optice, ajungând de ordinul a câțiva Angstromi la cele mai perfecționate instrumente.

Caracterizarea compusului CuCrO_2 cu structură delafossitică nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranzitionale s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj - Inspect S (FEI Company) + Edax. Inspect S (figura 2.6), care este un microscop electronic cu baleiaj ușor de utilizat, capabil să genereze și să colecteze toate informațiile disponibile de la orice tip de material.



Figura. 2.6. Microscopul Electronic cu Baleiaj (SEM)- Inspect S (FEI Company) + Edax

Microscopul electronic de baleiaj este utilizat pentru analiza calitativă (imagistică) și cantitativă (EDAX) a materialelor. Pot fi analizate probe conductoare și/sau probe preparate prin metode convenționale (acoperite).

2.2.3. Microscopia electronică de transmisie (TEM)

Proprietățile materialelor sunt direct dependente de microstructura lor, adică de factori cum ar fi: densitatea și tipul defectelor rețelei cristaline, dimensiunea,

distribuția și compoziția fazelor prezente, segregarea localizată a impurităților și elementelor de microaliere, etc. Microscopia electronică prin transmisie investighează structura internă a solidelor și oferă posibilitatea obținerii unor detalii structurale sau ultrastructurale inaccesibile cu microscopia optică. Utilizarea tehnicii microscopiei electronice la examinarea și investigarea ultramicrostructurii materialelor a devenit în prezent atât de frecventă încât este practic imposibil de găsit un sector în domeniul noilor materiale nanostructurate în care această tehnică de mare eficiență să nu aibă un rol extrem de important.

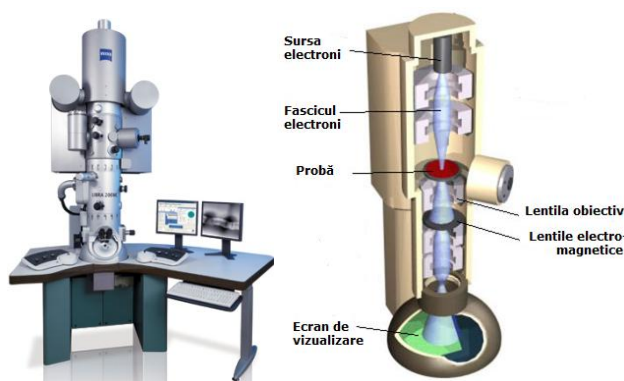


Figura. 2.7. Imaginea unui microscop electronic de transmisie (TEM)

Principalele părți componente ale microscopului electronic de transmisie sunt: sistemul de iluminare, sistemul de proiecție, sistemul de înregistrare, sistemul de înaltă tensiune și sistemul de vid. Componenta principală a microscopului electronic de transmisie o constituie coloana vidată care conține tunul electronic și ansamblul de lentile electromagnetice. După ieșirea din tun, electronii sunt focalizați pe probă prin intermediul a două lentile condensoare. În timp ce prima lentilă condensor formează o imagine de spot cu un diametru de circa $1 \mu\text{m}$, a doua lentilă condensor o mărește de două ori. Deci, spotul final al fasciculului observat pe ecran este de circa $2 \mu\text{m}$, dar pata luminoasă a fasciculului va ocupa întreg ecranul la mărimi mari [125].

Microscopie electronică de transmisie, de înaltă rezoluție (HRTEM) constituie o modalitate de redare a imaginilor unui microscop electronic prin transmisie care permite obținerea de imagini ale structurii cristalografice ale unei probe la nivel de scală atomică [126]. Datele obținute cu ajutorul tehnicii HRTEM sunt de un deosebit interes în fizica și chimia stării solidului și în general în știința materialelor, cu deosebire a nanomaterialelor, ca urmare a importanței investigațiilor asupra legăturilor dintre structura micro/nano și proprietățile solidului, în particular în ceea ce privește influența diferitelor tipuri de defecte structurale asupra comportării macroscopice a materialului.

Difracție de electroni pe arii selectate (SAED) această tehnică de difracție de electroni (*SAED – Selected Area Electron Diffraction*) este similară celei de difracție de raze X (XRD), cu deosebirea că ea oferă posibilitatea examinării unor arii extrem de mici (câteva sute de *nm*) și se realizează în interiorul unui microscop electronic prin transmisie. Într-un microscop electronic prin transmisie, probele sunt supuse acțiunii unui fascicul de electroni de energie înaltă. Cum aceste probe au în

general grosimi tipice situate în jurul a 100 nm iar electronii posedă energii de $100 - 400\text{ keV}$, electronii vor trece ușor prin probă. Din cauză că lungimea de undă a electronilor este o fracțiune de nm iar într-un solid spațiile dintre atomi sunt numai cu ceva mai mari, atomii acționează ca o rețea de difracție pentru acești electroni care vor difracta. Pentru caracterizarea morfologică a pulberilor se urmărește distribuția de diametre ale particulelor.

2.2.3. Spectroscopia de reflectanță difuza UV-VIS-NIR

Spectroscopia este o tehnică analitică axată pe măsurarea interacțiunilor energiei radiante cu materialul (usual absorbția, transmisia sau emisia), utilizând aparatura adecvată. Interpretarea spectrelor ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura chimică și interacțiunea moleculară în soluție. Din punct de vedere practic compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative. Spectrul unei radiații electromagnetice se obține prin descompunerea ei într-un aparat spectral (spectroscop, spectograf cu prisma/rețea, etc) și constă dintr-o succesiune de imagini ale fantei de intrare, formată de diferite radiații monocromatice ale luminii incidente [127]. Prin spectroscopie se măsoară absorbția, transmisia, împrăștierea sau emisia radiației electromagnetice prin interacțiunea cu atomi sau molecule.

Absorbția este un proces radiativ indus de un foton incident de energie,

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.18)$$

în urma acestui fenomen fotonul incident este absorbit. Dacă mai multe stări „J” ale ionului activ sunt populate semnificativ, ecuațiile care descriu intensitatea transmisă „ I_t ” a unui fascicul luminos cu lungimea de undă λ , după traversarea mediului absorbant sunt:

$$I_t(\lambda) = I_i e^{-l \sum_J N_J [\sigma_{a,J}(\lambda) - \sigma_{e,J}(\lambda)]} \quad (2.19)$$

unde

N_J - numărul de ioni în unitatea de volum a stării J
 $\sigma_{a,J}(\lambda)$, $\sigma_{e,J}(\lambda)$ - secțiunile eficace de absorbție, respectiv de emisie stimulată caracteristice stării J.

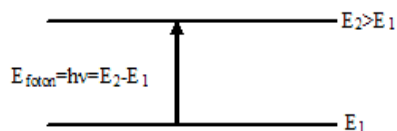


Figura 2.8. Schema absorbției

Spectrele de emisie se obțin în urma trecerii particulelor probei în stări cu energie mai mare, stări excitate (de exemplu prin excitare termică), stări de pe care revin la cea cu energie mai mică, starea fundamentală, prin emisie de radiații.

42 Metode de obținere și caracterizare a materialelor cu structură delafossitică - II

Caracterizarea compusului CuCrO_2 cu structură delafossitică nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranziționale s-a realizat cu ajutorul Spectrofotometrului UV-VIS-NIR Lambda 950 prezentat în figura 2.9.



Figura 2.9. Spectrofotometrul UV-Vis-NIR Lambda 95

Aparatul are ca accesoriu un modul cu sferă integratoare având diametrul de 150 mm căptușită la interior cu Spectralon. Modulul lucrează în domeniul de lungimi de undă 250–2500 nm permițând atât măsurători de reflexie difuză cât și măsurători de transmisie difuză pe o gamă largă de materiale. Sfera integratoare ca și atașament asigură radiația difuză uniformă. Este recomandată pentru analiza de suprafață solidă, analiza de culoare și pentru măsurători de probe cu textură de luci diferită.

2.2.4. Spectrometria de infraroșu prin transformată Fourier (FT-IR)

Se bazează pe faptul că moleculele posedă frecvențe specifice la care se pot roti sau vibra, corespunzătoare unor nivele discrete de energie (modurile vibraționale). Aceste frecvențe rezonante sunt în strânsă legătură cu tăria legăturii chimice și masa atomilor situați la capetele acestei legături, frecvența vibrațiilor putând fi astfel asociată unui tip de legătură particular.

Analiza FT-IR este o tehnica analitică bazată pe principiul absorbției electromagnetice a radiațiilor de către materie. Radiația IR cuprinde domeniul din spectrul electromagnetic cu numere de undă cuprinse între $13000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ sau lungimi de undă între $0.78 - 1000 \mu\text{m}$. O moleculă poate suferi prin absorbția unui foton și în funcție de energia acestuia, trei feluri de schimbări sau variații a energiei ei: o variație a energiei de rotație, o variație a energiei de vibrație și o variație a energiei electronice. Pozițiile absorbției IR sunt în general prezentate, fie ca și numere de undă (ν), sau lungimi de undă (λ). Numarul de undă este invers proportional cu lungimea de undă și direct proportional cu frecvența și cu energia radiației. Unitatea de măsură (cm^{-1}) fiind cea mai utilizată în spectroscopia IR. Domeniu IR este divizat în trei subdomenii și anume: IR apropiat, IR mijlociu și IR îndepărtat [128].

Pentru caracterizarea compusului CuCrO_2 nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranziționale cu ajutorul spectroscopiei de infraroșu prin transformată Fourier am utilizat aparatul JASCO-430 prezentat în figura 2.10. Toate probele au fost făcute pastille având diametrul de 8 mm și grosimea de aproximativ 1 mm utilizând bromura de potasiu (KBr), în intervalul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.



Figura 2.10. Spectrofotometrul FT-IR Lambda 95

2.2.5. Microscopie de forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică (*AFM - Atomic Force Microscope*) este o tehnică de vizualizare utilizată în studierea topografică la scară atomică a proprietăților suprafețelor. În principiu, așa cum se poate observa în figura 2.11, microscopul este format dintr-un cantilever de care este atasat un vârf. Vârful este elementul de interferență dintre proba și AFM, vârful este cel care investighează în amănunt diversele trasături ale suprafeței, iar cantileverul controlează poziția precisă a vârfului în raport cu suprafața, atât vertical cât și lateral. Pe cantilever se trimite o rază laser, care suferă o reflexie pe acesta, pentru ca mai apoi ea să fie preluată de un sistem de fotodiode. Curentul generat de fotodiodă este preluat de un computer, care generează o imagine topografică a probei [129,130].

În microscopia de forță atomică există două moduri principale de operare [131,132] :

- **modul contact** - vârful și proba rămân în contact strâns pe toată durata scanării
- **modul non-contact** - cantileverul trebuie baleiat deasupra suprafeței probei, la o distanță la care este în regim de respingere



Figura 2.11. Microscop de forță atomică

Modul de lucru pentru determinarea topografiei suprafețelor compusului CuCrO_2 nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranziționale este modul non-contact. La acest mod de operare intervin forțele de interacțiune la distanță mare Van der Waals, care determină încovoierea sau deformarea cantileverului. Probele au fost pregătite sub formă de pastille având diametrul de 1 mm și grosimea de 1 mm.

Aparatul cu ajutorul căruia am utilizat topografia suprafeței este Nanosurf® EasyScan 2 Advanced Research.

2.2.6. Spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS)

Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS), cunoscută și sub numele de Spectroscopie de Electroni pentru Analiza Chimică (*ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) constituie o tehnică spectroscopică ce măsoară compoziția elementară a unui material și se obțin date privind stabilirea formulei empirice a materialului precum și a stărilor chimice și electronice ale elementelor existente în materialul respectiv. Spectrele XPS se obțin prin iradierea materialului cu un fascicul de raze X și măsurarea simultană a energiei cinetice (KE) și numărului de electroni emiși din stratul de suprafață cu o grosime de până la circa 10 nm a materialului analizat.

Metoda XPS este cea mai utilizată tehnică experimentală în știința suprafețelor pentru obținerea de informații privind raportul concentrațiilor din regiunea de suprafață, starea chimică a elementelor, dispersia unor faze în altele, profilul de grosime al compoziției chimice sau structura de nivele a benzii de valență.

Principiul tehnicii XPS constă în determinarea energiei de legătură a electronilor în atom, cunoscând energia fotonilor incidenți și energiile cinetice ale fotoelectronilor detectați măsurate de un spectrometru. Spectrul XPS, obținut prin înregistrarea numărului fotoelectronilor emiși în funcție de energia lor cinetică, caracterizează compoziția suprafeței investigate.

Pentru o probă conductoare aflată în contact cu spectrometrul legea de conservare a energiei în procesul de fotoionizare este:

$$E_C = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.20)$$

unde:

- E_C - energia cinetică măsurată a electronilor emiși,
- $h\nu$ - energia fotonilor X,
- E_B - energia de legătură B_E (Binding Energy) raportată la nivelul Fermi (E_F) al probei (prin definiție $E_F = 0$)
- Φ - lucrul de extracție al spectrometrului.

Un sistem standard de analiză XPS este compus din următoarele elemente principale conform figuri 2.12.: incinta de preparare, incinta de analiză, sistemul de vid, sursa de raze X, analizorul de energie și sistemul de detecție.

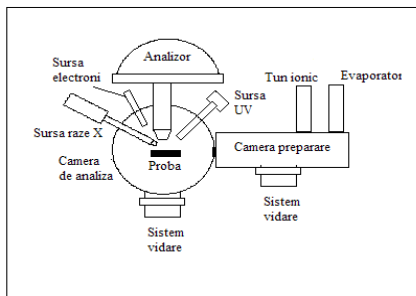


Figura 2.12. Reprezentarea schematică a unui sistem de analiză XPS

2.2.7. Analiza termogravimetrică TG/DTA

Analiza termogravimetrică (TG) și analiza termică diferențială (DTA) urmăresc evoluția termică într-un material odată cu creșterea temperaturii. Aceste analize ne oferă informații despre variațiile de masă, efecte termice, schimbul de căldură în timpul reacțiilor și intervalul de temperatură în care au loc.

Analiza termogravimetrică (TG) reprezintă în esență măsurarea masei probei în cursul unui tratament termic. Astfel, prin încălzirea (sau răcirea) cu viteză constantă a unei combinații sau a unui material, acesta poate suferi o serie de transformări atât fizice, cât și chimice care pot fi puse în evidență prin măsurarea simultană a masei probei și a temperaturii acesteia.

Analiza termică diferențială (DTA) se bazează pe măsurarea diferenței de temperatură dintre probă și o substanță de referință o dată cu încălzirea întregului sistem. Astfel, proba și materialul de referință se află ambele în aceleași condiții de temperatură, fie în încălzire, fie în răcire sau păstrate la o valoare constantă a temperaturii în timp. La o anumită temperatură doar proba suferă o transformare care are ca efect, în funcție de natura acesteia, absorbția sau cedarea de căldură. Curba ΔT în funcție de temperatură constituie curba termodiferențială sau DTA. Se pot pune în evidență fenomene exoterme sau endoterme, rezultând o curbă caracteristică pentru un anumit material.

În efectuarea unei analize termice, cele două metode principale (TG-DTA) sunt complementare, în sensul că datele furnizate de una dintre ele necesită uneori, pentru o interpretare corectă, cunoașterea și a celeilalte curbe.

Pentru analiza probelor de CuCrO_2 nesubstituite și substituite cu metale tranziționale (Ni^{2+} și Co^{2+}) am folosit un termogravimetru METTLER model TGA/SDTA 851/LF/1100 prezentat în figura 2.13, având următoarele caracteristici:

- Domeniu temperatură: Ambiental 1100 °C;
- Acuratețea reglării temperaturii: $\pm 0,25$ °C;
- Reproducibilitatea temperaturii: $\pm 0,15$ °C;

Toate probele au fost încălzite de la temperatura de 25 - 1000 °C cu viteza de 10 °C/min, utilizând atmosferă dinamică de aer cu debitul de 50 cmc/min, pulberea a fost pusă într-un creuzet de alumina de 150 μm , având masa probei în jurul valorii de 25 mg.



Figura 2.13. Termogravimetru METTLER model TGA/SDTA 851/LF/1100

2.2.8. Măsurarea proprietatilor electrice

Măsurarea proprietăților termoelectrice ale unui material prezintă unele probleme deosebite. În primele stadii de dezvoltare a unui nou material, o precizie ridicată de măsurare nu poate fi necesară, dar odată ce materialul urmează a fi utilizat în aplicații practice, aceste măsuratori trebuie să fie cunoscute cu precizie.

Pentru a putea efectua măsurătorile electrice asupra compusului CuCrO_2 , nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor de tranziție (Ni^{2+} și Co^{2+}), s-au realizat bare cu ajutorul unei prese mecanice ale căror dimensiuni sunt de $12 \text{ mm} \cdot 2.5 \text{ mm} \cdot 2 \text{ mm}$.

Măsurătorile de rezistivitate au fost realizate cu ajutorul a doua dispozitive. În primul caz, măsurătorile de rezistivitate s-au realizat între temperatura de $150 - 325 \text{ K}$, măsurarea rezistivității s-a efectuat cu ajutorul PPMS-ului (*Sistem de măsurare a proprietăților fizice*), echipat cu o bobină supraconductoare, care poate măsura de asemenea efectul câmpului magnetic asupra proprietăților de transport (magnetorezistența), având câmpul magnetic maxim de $+ / - 9 \text{ T}$.

Măsurătorile de rezistivitate pentru probele caracterizate între temperatura de $150 - 325 \text{ K}$ au fost făcute cu metoda "patru puncte". Metoda "patru puncte" constă prin aplicarea unui curent continuu la contactele externe ale eșantionului și măsurarea diferenței de potențial ΔV între cele doua contacte interioare (figura 2.14).

Rezistivitate ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}$) se obține cu ajutorul legii lui Ohm:

$$\rho = R \frac{S}{d} \quad (2.21)$$

unde

R - rezistența electrică [Ohm]

S - suprafața barei [cm^2]

D - distanța dintre cele două contacte unde se măsoară diferența de potențial ΔV [cm]

Înainte de a începe măsurarea, toate probele sunt lăsate timp de circa 12 ore pentru a se usca contactele. Sensibilitatea aparatului (PPMS) permite măsurarea rezistenței variind între 10^{-5} la 10^6 [Ohm]. Acesta este motivul pentru care toate măsurătorile noastre sunt limitate într-un interval îngust de temperatură.

2.2. Metode de caracterizare a materialelor structură delafossitică 47

Măsurarea efectului Seebeck s-a realizat tot cu ajutorul PPMS-ului, utilizând două suprafețe de temperatură diferită (o suprafață caldă și o suprafață rece), astfel măsurându-se diferența de tensiune ΔV . În zona rece și zona caldă au fost montate două termocuple cu o precizie foarte mare în jur de $\pm 0.2 \%$, care să afișeze diferența de temperatură dintre cele două zone. După ce au fost luate în considerare toate erorile de măsură, eroarea totală a coeficientului Seebeck este cuprinsă între $\pm 0.3 \%$.

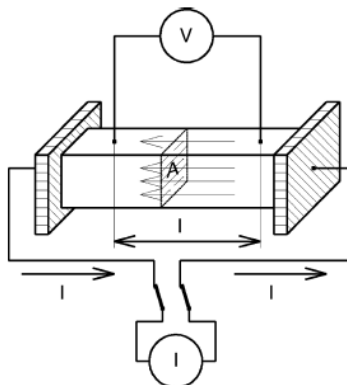


Figura 2.14. Schema de măsurare a rezistenței utilizând metoda patru puncte

În al doilea caz pentru măsurarea rezistenței compusului CuCrO_2 , nesubstituit și substituit cu ioni ai metalelor tranzitionale (Ni^{2+} și Co^{2+}), între temperatura de 300 - 440K s-a utilizat o instalație compusă dintr-un cuptor cu o rezistență electrică. Măsurarea temperaturii s-a realizat cu ajutorul unei termocuple de tip - k, având o dimensiune de 0.5 mm și un timp de răspuns foarte bun. Contactele au fost realizate cu ajutorul pastei de argint Bison Electro, realizând astfel un contact Ohmic foarte bun. Măsurarea rezistenței s-a realizat cu ajutorul multimetrului digital Digit Precision Multimeter HM8112-3 Hameg. Prezentarea multimetrului și modul de măsurare a rezistenței pentru compusul CuCrO_2 , nedopat și dopat cu materiale de tranziție (Ni^{2+} și Co^{2+}), sunt prezentate în figura 2.15.

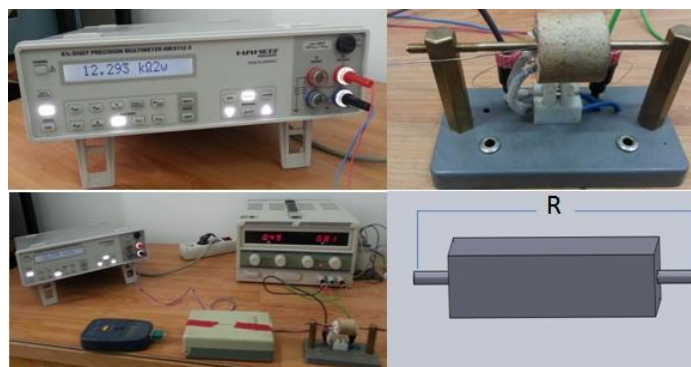


Figura 2.15. Dispozitiv de măsurare a rezistenței electrice la temperaturi cuprinse între 300 - 440 K

CAPITOLUL III

SINTEZA HIDROTERMALĂ ȘI CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A COMPUSULUI CuCrO_2

3.1. Introducere

Factorii cei mai importanți de care trebuie să se țină seama la proiectarea materialelor termoelectrice de tipul ABO_2 și a metodelor de analiză și sinteză a acestora, sunt cei de structură (cristalină și amorfă), dimensiune, formă, morfologie, proprietăți electrice și optice. În general structura, dimensiunea și distribuția după dimensiuni a particulelor, gradul lor de cristalinitate, gradul de dispersie pot fi afectate de cinetica reacției de sinteză. Printre cei mai importanți factori care influențează viteza de reacție sunt: concentrația reactanților, temperatura de reacție și concentrația de NaOH.

Metoda hidrotermală este una dintre cele mai potrivite metode pentru cristale cu un bun control al morfologiei și a unor caracteristici de interes aplicativ al materialelor. Așa cum o arată și numele, ca și solvent se utilizează apa, iar procesul de sinteză are loc într-o incintă închisă, iar influența acestuia asupra mediului înconjurător este neglijabil. Deoarece reacțiile de sinteză au loc într-un mediu închis, pot apărea o serie de reacții neprevăzute care pot modifica proprietățile fizico-chimice ale soluției mineralizatoare și a cristalului. [133, 134].

3.2. Condițiile experimentale

În cadrul prezentei lucrări pentru obținerea fazei pure a compusului nanocristalin CuCrO_2 am proiectat și realizat două tipuri de autoclave experimentale de laborator, am conceput și efectuat mai multe experimente de sinteză.

Un prim model de autoclavă este realizată din teflon și incastată într-o manta de oțel pentru ai asigura rezistență mecanică și etanșeitate în timpul funcționării. Presiunea la care este supusă autoclava în timpul procesului de sinteză este de până la 100 bar.

Cel de-al doilea model de autoclavă este realizat din oțel refractar (12NiCr250), cu un sistem de închidere și etanșeizare de tip Bridgman. Experimentele pentru obținerea fazei pure a compusului nanocristalin CuCrO_2 s-au desfășurat la temperaturi înalte, de până la $420\text{ }^\circ\text{C}$ și presiuni de până la 1500 barr. Autoclavele au fost descrise pe larg în capitolul 2

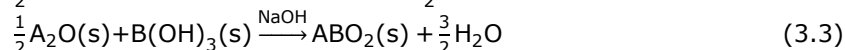
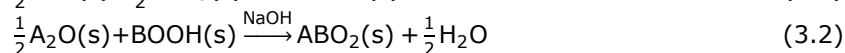
În tabelul 3.1., se dă valoarea solubilității diferiților precursori care au fost folosiți pentru a obține faza pură a compusului CuCrO_2 .

Tabelul 3.1. Solubilitatea diferiților precursori.

Poziția	Precursori	Produs de solubilitate (K_{sp})
A	Cu ₂ O	2×10^{-15}
B	Cr(OH) ₃	6.7×10^{-3}

Pentru obținerea fazei pure a compusului nanocristalin de tipul ABO₂ cu structură delafossitică, indiferent de instalația de sinteză utilizată, am folosit ca precursor pentru poziția A, Cu₂O, iar, pentru poziția B am utilizat Cr(OH)₃ și CrOOH.

Toate materialele utilizate pentru obținerea compusului CuCrO₂ sunt de înaltă puritate. Astfel, precursorul de Cu₂O și agentul de precipitare NaOH sunt achiziționate de la firma Sigma-Aldrich având un grad de puritate > 99 %. Precursorii de Cr(OH)₃ și CrOOH s-au realizat din Cr(SO₄)₃·12H₂O și NaOH la temperatura camerei, iar modul de obținere a acestor precursori este relatat mai pe larg în subcapitolul 3.2.1 și 3.2.2. Volumul autoclavei de teflon în care s-au realizat experimentele a fost de 70 ml iar pentru efectuarea experimentelor s-a folosit un grad de umplere de 70 %. Cantitatea ionilor de Cr³⁺ a fost în primă fază dublă față de cantitatea ionilor de Cu¹⁺, astfel încât să avem un raport molar Cu₂O : Cr(OH)₃ = 1 : 2. Stoechiometria reacțiilor dintre cationii din poziția A și cationii din poziția B în cazul structurii delafossitice, a fost preluată din literatura de specialitate [98], conform reacțiilor:



Proiectarea și realizarea experimentelor am făcut-o pe baza următorului protocol de lucru:

- pregătirea soluției mineralizatoare – am cântărit masa necesară de precursori cu ajutorul balanței analitice și, împreună cu o cantitate bine stabilită de apă distilată am obținut un amestec pe care l-am introdus într-un pahar Berzelius și l-am omogenizat cu un agitator magnetic de tip Heidolph MR 3001 la temperatura camerei timp de câteva minute,
- introducerea soluției în autoclavă – după dizolvarea precursorilor prin agitare, soluția mineralizatoare a fost introdusă în autoclavă,
- stabilirea timpului de autoclavare – am ermetizat autoclava și am introdus-o în etuvă; procesul de autoclavare a fost programat pentru diferiți timpi și diferite temperaturi de lucru, până când am stabilit experimental condițiile optime ale procesului de sinteză,
- filtrare, spălare, uscare – după finalizarea procesului de autoclavare, am filtrat materialul sintetizat, l-am spălat cu apă distilată și alcool etilic după care l-am introdus în etuvă pentru uscare,
- caracterizarea compusilor obținuți – prin analiza morfo-structurală a compusului obținut, am urmărit să confirm faptul că am ales precursorii și parametri de proces optimi, iar compusul obținut este CuCrO₂.

Am experimentat de asemenea sinteza compusului pentru un raport molar de Cu : Cr = 0.8 : 1. Înainte de a se introduce în autoclavă soluția s-a agitat timp de 10 min într-un pahar Belzelius pe un agitator magnetic. Încălzirea autoclavei s-a făcut cu o creștere a temperaturii de 10 °C/min. După trecerea timpului de autoclavare, soluția se filtrează prin filtru de hârtie și se spală de 4 - 5 ori cu apă distilată pentru a îndepărta surplusul de NaOH, după care se pune la uscat la temperatura de 80 °C timp de 4 h [135].

3.2.1. Obținerea precursorului de Cr(OH)₃

În primă fază am obținut precursorul Cr(OH)₃ care are o structură amorfă [136] așa cum se vede din spectrul de difracție de raze X din figura 3.1.

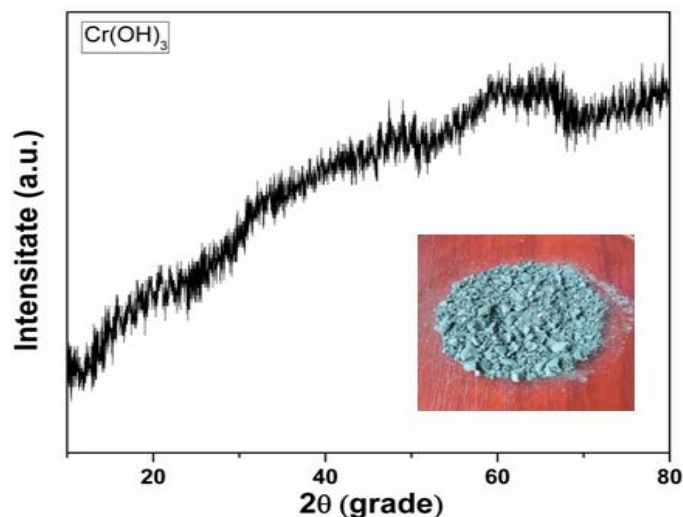
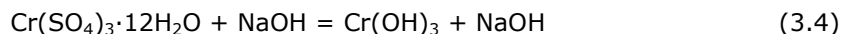


Figura 3.1. Spectrul de difracție de raze X al materialului Cr(OH)₃

Acesta a fost preparat prin dizolvarea a 22g de Cr(SO₄)₃·12H₂O în 300 ml H₂O, soluția obținută fiind amestecată într-un pahar Belzelius, pentru dizolvarea sulfatului de crom, pe un agitator magnetic de tip Heidolph MR 3001 timp de 30 min, după care se filtrează pentru a nu rămâne bucați mari de sulfat de crom. Într-un alt pahar Belzelius am introdus 10 g de NaOH amestecat cu 300 ml H₂O. Am amestecat cele două soluții până la pH = 8 (măsurarea pH-ului s-a făcut cu ajutorul aparatului pH\ion 340i). Precursorul Cr(OH)₃ a rezultat în urma reacției:



Precipitatul se spală cu apă distilată de 3 - 4 ori pentru a elimina ioni de sodiu care s-au format în urma reacției, după care se pune la uscat timp de 12 h la temperatura de 120 °C [136]. Culoarea materialului precursor după uscare este verde închis, culoare specifică Cr³⁺. Caracterizarea materialului de Cr(OH)₃ s-a făcut atât prin analiză de spectroscopie UV (figura 3.2) cu ajutorul aparatului UV-VIS-NIR Lambda 95 prezentat în capitolul 2, cât și o analiză termică TG/DTA între temperatura de 25 - 600°C.

În spectrul de absorbție UV a materialului $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (figura 3.2) se observă două peak-uri puternice la lungimea de undă 430 - 600 nm, cel mai probabil aceste peak-uri provin de la ionul metalului de tranziție Cr(III) în câmpul cristalin (${}^4\text{Ag}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ și ${}^2\text{Ag}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}, {}^2\text{E}_{2g}$) [136].

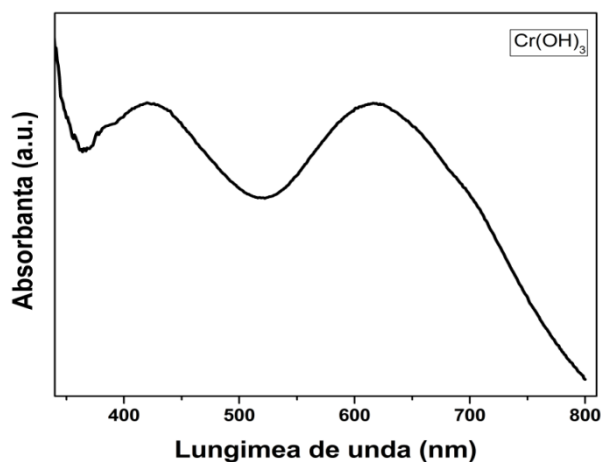


Figura 3.2. Spectrul de absorbție UV a materialului $\text{Cr}(\text{OH})_3$

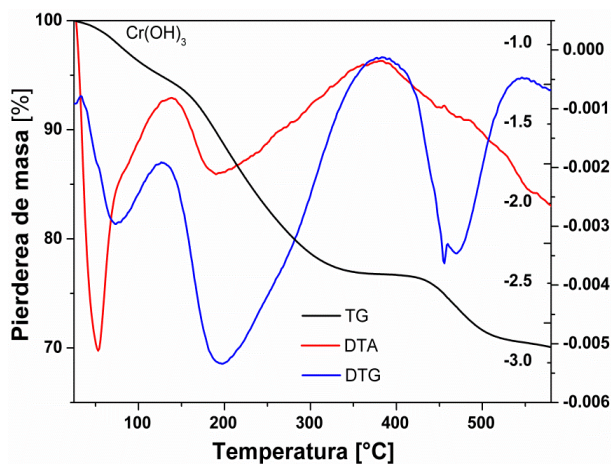
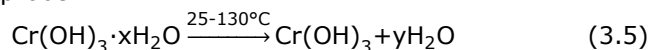


Figura 3.3. Curbele TG, DTG și DTA, ale materialului $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Curbele termogravimetrice TG/DTA pentru materialul $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sunt prezentate în figura 3.3., iar intervalul de temperatură în care au fost realizate este cuprins între 25 - 600 °C. Din curba TG se observă trei intervale de temperatură în care are loc pierderea de masă. Primul interval este cuprins între temperatura de 25 - 130 °C, unde are loc o reacție endotermă conform curbei DTA datorită pierderii de apă din material conform relației 3.5. Temperatura la care are loc pierderea de masă conform curbei DTA este de 55 °C, iar pierderea de masă este de 5 % din masa inițială a probei.



În al doilea interval cuprins între temperatura de 130 – 380 °C are loc formarea compusului CrOOH conform relației 3.6. Pierderea de masă în acest caz este de 18 %. Conform curbei DTA are loc un proces endoterm care apare la temperatura de 190 °C.



Peste temperatura de 380 °C, are loc formarea fazei Cr_2O_3 conform relației 3.7., faza care ramane stabilă peste temperatura de 600 °C. Pierderea de masă în acest caz este de 7 %.



3.2.2. Obținerea precursorului de CrOOH

Pentru obținerea precursorului de CrOOH am utilizat o autoclavă de teflon cu o manta metalică în interiorul căreia am introdus o cantitate de 0.01 mol Cr(OH)_3 , 1 mol NaOH și 5 % H_2O_2 (apă oxigenată 30 %), restul fiind de apă distilată. Volumul autoclavei este de 70 ml, iar gradul de umplere este de 70 %. După timpul de autoclavare de 24 h, materialul a fost spălat de câteva ori cu apă distilată, fiind uscat timp de 5 h la temperatura de 80 °C. Din specrul de difracție de raze X conform figuri 3.4., s-a identificat faza CrOOH conform fisei JCPDS 00-009-0331 [137,138]. Culoarea materialului este neagră.

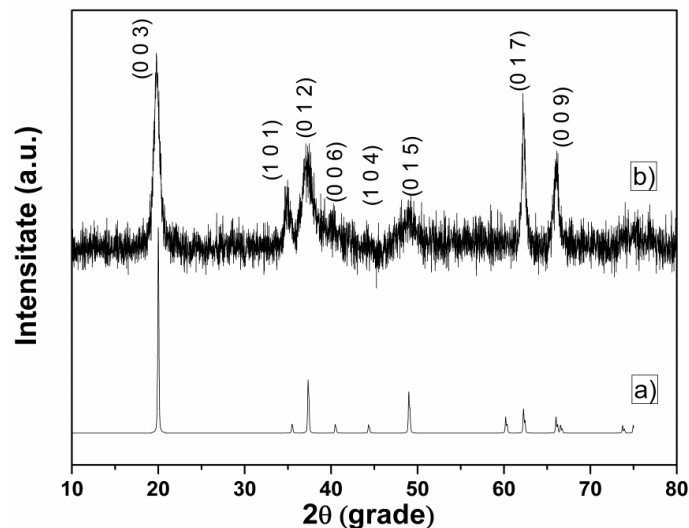


Figura 3.4. Spectru de difracție a compusului CrOOH , a) CrOOH obținut prin metoda hidrotermală, b) Spectru standard indexat în baza de date JCPDS 00-009-0331

3.3. Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD)

Difracția de raze X este o metodă modernă de studiu a parametrilor dimensionali ai cristalelor, a spațierii între planele cristalografice, a planelor de difracție, a fazei și a constantelor de rețea. Difracția de raze X poate fi utilizată și pentru estimarea dimensiunilor cristalelor în cazul studiului nanocristalelor.

Pentru început sunt prezentate spectrele de difracție de raze X și parametrii celulei elementare a celor două faze cu structură de tip delafossit ale CuCrO_2 : 3R-cu simetrie romboedrală și 2H cu simetrie hexagonală.

În figura 3.5., este prezentat spectrul de difracție de raze X al compusului CuCrO_2 având simetrie romboedrală (3R) [139] și grupul spațial $R\bar{3}m$ [29], în care sunt evidențiate planele cristalografice (h k l).

Compusului 3R - CuCrO_2 cu structură delafossitică a fost obținută la o temperatură de 250 °C, concentrația de NaOH este 2.5 M, iar timpul de autoclavare este de 60 h [140]. Spectrul de difracție de raze X evidențiază un grad scăzut de cristalizare, care conform cu literatura de specialitate [135], denotă faptul că dimensiunea cristalitelor este de ordinul nanometrilor. Astfel, se poate observa că spectrul de difracție de raze X prezintă peak-uri specifice structurii delafossitice romboedrale a compusului CuCrO_2 , conform fișei (JCPDS nr. 00-039-0247) [141], ceea ce înseamnă că materialul obținut nu conține impurități sau faze de cristalizare secundare. Culoarea compusului CuCrO_2 obținut prin metoda hidrotermală este verde deschis.

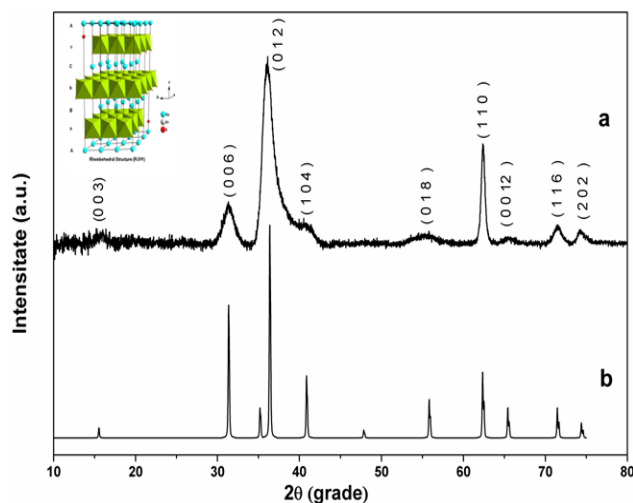


Figura 3.5. Spectrul de difracție de raze X al compusului 3R - CuCrO_2 a) preparat la 250 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M b) spectrul indexat în baza de date JCPDS cod nr. 00-039-0247

Deoarece, peak-urile spectrului de difracție de raze X sunt foarte slab cristalizate, este foarte dificil să se execute rafinarea acestuia cu ajutorul programului FullProf [142] (figura 3.6.), pentru determinarea parametrilor de rețea și a celulei unitare. Parametri de rețea și valoarea celulei unitare a compusului 3R - CuCrO_2 sunt prezentați în tabelul 3.2, valori care sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate [143].

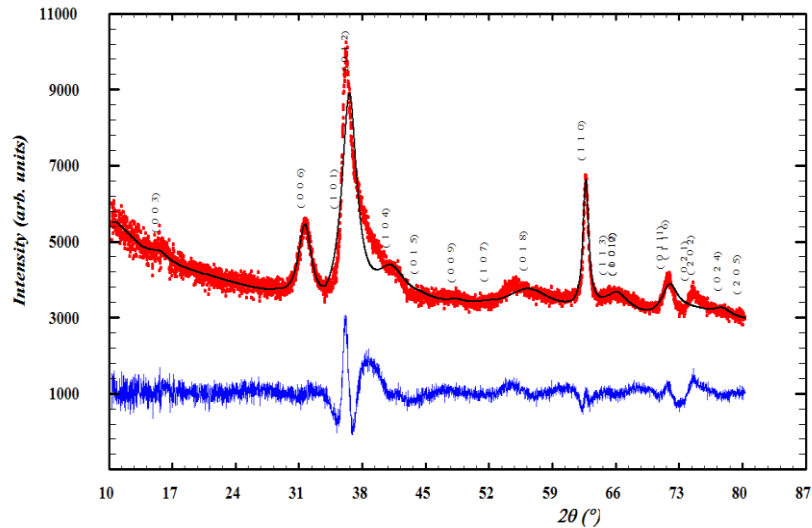


Figura 3.6. Rafinarea cu ajutorul programului FullProf a spectrului de difracție 3R - CuCrO₂, preparat la 250 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M

Tabelul 3.2. Parametrii de rețea ai compusului 3R - CuCrO₂, preparat la 250 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M

Grup spatial	Parametri de rețea a celulei unitare						Volum Celulă [Å ³]
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	
R-3m [29]	2.979(1)	2.979(1)	17.154(2)	90	90	120	133

Pentru calculul dimensiunii cristalitelor ale compusului 3R - CuCrO₂ s-a utilizat ecuația lui Scherrer [144], unde s-a luat în considerare lățimea peak-urilor de difracție la jumătatea înălțimii acestora (FWHM).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.8)$$

unde: D - dimensiunea medie a cristalitelor

K - factor de corecție pentru forma particulei (K~1)

B - este lățimea la jumătatea înălțimii peak-ului (FWHM), corectată cu precizia aparatului ($\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_b^2$, unde β_a^2 - lățimea experimentală și β_b^2 - largirea introdusă de aparat)

λ - lungimea de undă a radiației X incidente

θ - unghiul difracției Bragg și în același timp unghiul central al peak-ului

Valoarea medie a dimensiunii cristalitelor determinată prin difracția de raze X cu ajutorul formulei lui Scherrer este cuprinsă între 20 - 30 nm. Dimensiunile cristalitelor compusului CuCrO₂ obținut prin metoda hidrotermală este confirmată și prin măsurarea lor cu ajutorul modulului de SAXS (*Small angle scattering of X-rays*) care este montat în transmisie pe difractometrul de raze X de tip X'Pert Pro MPD (*PANalytical*), conform figuri 3.7. Modul SAXS se folosește pentru unghiuri mici

de scanare ($2\theta = 0 - 5^\circ$) și pentru studiul materialelor care au dimensiune nanometrică [145]. Am făcut interpretarea spectrului cu ajutorul programului EasySAXS.



Figura 3.7. Modulul SAXS pentru determinarea dimensiunii particulelor

Din spectrul SAXS prezentat în figura 3.8. se deduce faptul că dimensiunea particulelor este de ordinul nanometrilor fiind situată în jurul valorii de 20 nm.

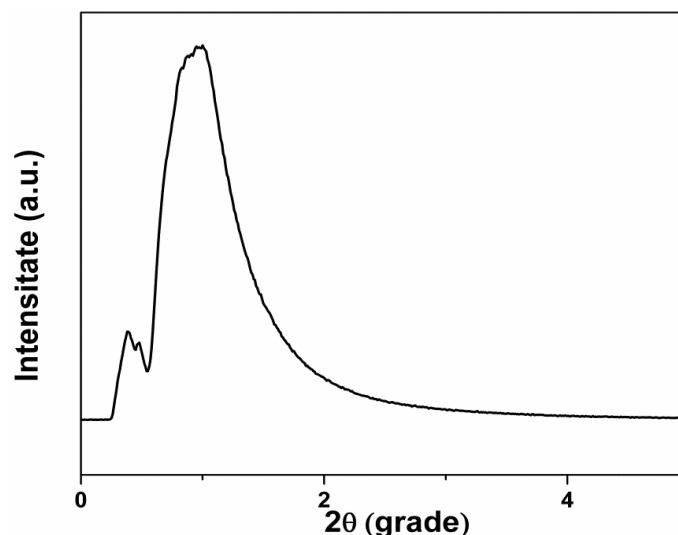


Figura 3.8. Spectru SAXS pentru compusul 3R - CuCrO_2 preparat la 250°C , timp 60 h și molaritate 2.5M

În figura 3.9 este prezentat spectrul de difracție de raze X al compusului CuCrO_2 cu simetrie hexagonală (2H) [139] aparținând grupului spațial $P63/mmc$ [29], în care sunt evidențiate planele cristalografice (h k l). Faza pură a compusului CuCrO_2 (2H) cu structură delafossitică a fost obținută la o temperatură de 200°C , o concentrație de NaOH de 2.5 M, iar timpul de reacție este de 60 h. Și în acest caz spectrul de difracție de raze X evidențiază un grad scăzut de cristalizare, care conform cu literatura de specialitate [135], denotă faptul că dimensiunea cristalitelor este de ordinul nanometrilor. Astfel, se poate observa faptul că spectrul de difracție de raze X prezintă peak-uri specifice structurii delafossitice, hexagonale a compusului CuCrO_2 , conform fișei (JCPDS nr. 01-089-0540) [146], ceea ce

înseamnă că materialul obținut nu conține impurități sau faze de cristalizare secundare. Culoarea compusului 2H - CuCrO₂ obținut prin metoda hidrotermală este verde deschis, la fel ca și în cazul compusului 3R - CuCrO₂.

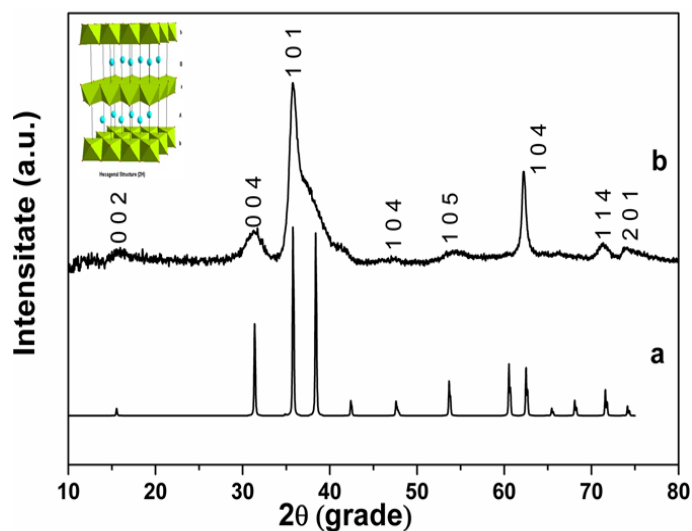


Figura 3.9. Spectrul de difracție de raze X al compusului 2H - CuCrO₂ a) preparat la 200 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M b) spectrul indexat în baza de date JCPDS cod nr. 01-089-0540

Parametri de rețea și valoarea celulei unitare a compusului 2H - CuCrO₂ sunt prezentați în tabelul 3.3, valori care sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate [146].

Tabelul 3.3. Parametrii de rețea ai compusului 2H - CuCrO₂, preparat la 200 °C, timp 60 h și molaritate 2.5 M

Grup spatial	Parametri de rețea a celulei unitare						Volum celulă [Å ³]
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	
R-3m [30]	2.972(1)	2.972(1)	11.537(3)	90	90	120	88.2513

Pentru calcularea dimensiunii cristalitelor compusului 2H - CuCrO₂ s-a utilizat formula lui Scherrer [144]. Valoarea medie a dimensiunii cristalitelor este tot în intervalul 20-30 nm aproximativ identic ca și în cazul compusului 3R - CuCrO₂.

În figura 3.10., este prezentat spectrul de difracție de raze X a materialului CuCrO₂ obținut la temperatura de 420 °C și presiunea 1300 bar prin amestecarea a 1 mmol de Cr(OH)₃ și 0.5 mmol de Cu₂O în proporții stoichiometrice [147]. Dacă pentru obținerea fazei pure nanocristaline în domeniul subcritic, la temperaturi de sinteză sub 250 °C, folosirea mineralizatorului a fost necesară pentru păstrarea Cu în starea de oxidare +1 [148] și formarea speciilor hidrate stabile Cu(OH)₂⁻ și

$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [149, 150], în cazul utilizării reacțiilor hidrotermale în domeniul supercritic, efectul agentului de precipitare este total diferit asupra stării de oxidare a Cu, și anume are un efect reducător, faza Cu metalic fiind prezentă în cazul soluției puternic bazice [139].

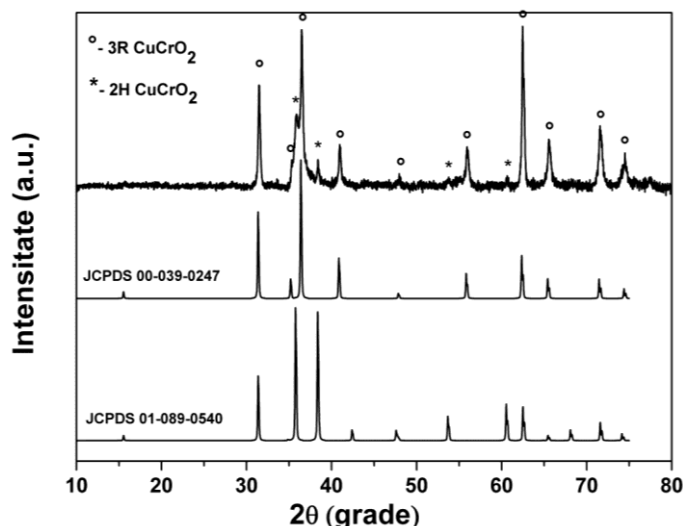


Figura 3.10. Spectrul de difracție de raze X a probei preparate la temperatura de 420 °C timp de 60 h, presiunea 1300 bar

Din spectrul de difracție de raze X se poate observa că în aceste condiții de sinteză hidrotermală două faze cristaline cu structură delafositică se formează, o fază majoritară 3R - CuCrO_2 cu simetrie romboedrală (grup spațial $R\bar{3}m$, conform fișei JCPDS nr.00-039-0247) și o fază minoritară 2H - CuCrO_2 cu simetrie hexagonală (grup spațial $P63/mmc$, conform fișei JCPDS nr.00-089-0540).. Pentru a înțelege care este mecanismul hidrotermal de formare a fazei cu structură delafositică în domeniul supercritic, s-a urmărit studiul efectelor parametrilor de sinteză specifici asupra stabilizării acestei faze. Astfel, timpul de reacție a fost schimbat în domeniul 12 h ÷ 60 h, rezultatele studiului fiind prezentate în figura 3.11. În urma difractogramelor de raze X s-a constatat că timpul de reacție de 24 h nu este suficient pentru formarea completă a fazei delafositice CuCrO_2 , procesul de sinteză încă se desfășoară, faza intermediară CuO fiind prezentă [139], care nu inhibând, ci dimpotrivă favorizând formarea fazei delafositice. Timpul de reacție de 48 h nu este de asemenea suficient pentru formarea fazei delafositice CuCrO_2 și în acest caz faza intermediară CuO este prezentă [149] dar intensitatea peak-ului de CuO scade o dată cu creșterea timpului de reacție. Crescând timpul de reacție la 60 h, se poate observa, atât formarea completă a speciilor hidrate de $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ și $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ cât și atingerea suprasaturării critice, determinând astfel formarea compusului CuCrO_2 .

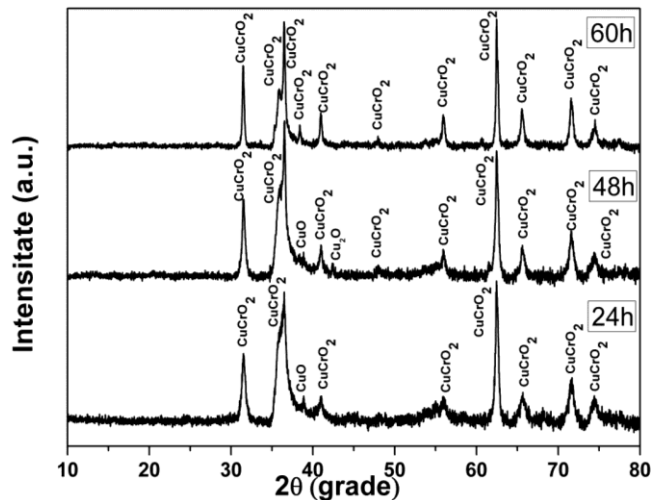


Figura 3.11. Timpul de reacție asupra obținerii materialului CuCrO_2 prin metoda hidrotermală la temperatura de 420 °C, presinea de 1300 bar

3.3.1. Studiul obținerii CuCrO_2 utilizând ca precursor $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Pentru studiul influenței temperaturii asupra compusului CuCrO_2 în condiții subcritice, s-au făcut un număr de 9 probe, temperaturile fiind cuprinse între 180 - 300 °C. Condițiile de lucru și rezultatele obținute după efectuarea difracției de raze X sunt prezentate în tabelul 3.4. a și b. Spectrele de difracție sunt reprezentate în figura 3.12. unde se poate observa evoluția formării compusului CuCrO_2 atât 2H cât și 3R dar și apariția unor impurități de Cu_2O , Cu, CuO, CuCr_2O_4 . În tabelul 3.4. a, temperatura de lucru este cuprinsă între 200 °C și 300 °C. Concentrația de NaOH este aceeași la toate cele 5 probe de 2.5 M, timpul de autoclavare este de 60 h iar raportul molar dintre Cu_2O : $\text{Cr}(\text{OH})_3$ este de 1 : 2.

Primele 4 experimentele au fost executate într-o autoclavă de teflon până la temperatura de 250 °C iar celelalte 2 experimente până la temperatura de 300 °C au fost executate într-o autoclavă din oțel refractar (12NiCr 250).

Tabelul 3.4. Studiul influenței temperaturii asupra compusului CuCrO_2 , temperatura 200 - 300 °C, 60 h, raportul molar Cu_2O : $\text{Cr}(\text{OH})_3$ este 1 : 2, a) concentrația de NaOH este 2.5 M, b) concentrația de NaOH 1.5 M.

Nr.crt	Temp (°C)	Timp (h)	Raport molar			Faze prezente (XRD)
			Cu_2O (mmol)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (mmol)	NaOH (M)	
1	200	60	1	2	2.5	CuCrO_2 2H
2	250	60	1	2	2.5	CuCrO_2 3R
3	260	60	1	2	2.5	CuCrO_2 3R, Cu, Cu_2O
4	270	60	1	2	2.5	Cu, Cu_2O , CuO CuCr_2O_4 , CuCrO_4
5	300	60	2.5	1	2	Cu, Cu_2O

b)

Nr.crt	Temp (°C)	Timp (h)	Raport molar			Faze prezente (XRD)
			Cu ₂ O (mmol)	Cr(OH) ₃ (mmol)	NaOH (M)	
1	180	60	1	2	1.5	Cu ₂ O, CuO
2	200	60	1	2	1.5	CuCrO ₂ 2H
3	220	60	1	2	1.5	CuCrO ₂ 3R
4	250	60	1	2	1.5	CuCrO ₂ 3R

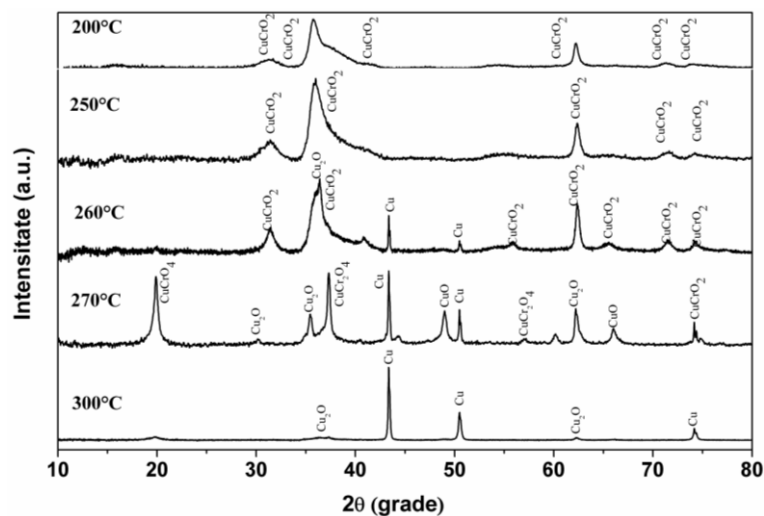


Figura 3.12. Difracția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO₂, temperatura cuprinsă între 200 - 300 °C, 60 h, 2.5 M, raportul molar Cu₂O : Cr(OH)₃ este 1 : 2

Din figura 3.12 se poate vedea evoluția formării fazei CuCrO₂ atât 2H cât și 3R dar și a impuritatilor de Cu₂O, Cu, CuO, CuCr₂O₄, CuCrO₄. La temperatura de 200 °C se formează faza 2H - CuCrO₂ iar cu creșterea temperaturii aceasta dispare formându-se faza 3R - CuCrO₂. Peste temperatura de 250 °C faza 3R - CuCrO₂ dispare iar Cu⁺¹ trece în Cu metalic [139]. Între temperatura de 200 - 250°C precursorii de Cu₂O având starea de oxidare +1 și precursorul de Cr(OH)₃ având starea de oxidare +3 formează specii stabile de Cu(OH)₂⁻ și Cr(OH)₄⁻ [137, 142, 149, 151] obținându-se astfel compusul CuCrO₂.

În tabelul 3.4 b., sunt prezentate o serie de 4 experimente la temperaturi diferite între 180 - 250 °C. Temperatura a fost limitată la 250°C deoarece experimentele realizate la valori ale temperaturii de până la 300 °C realizate anterior, faza pură CuCrO₂ a dispărut, formându-se alte faze. Modul de lucru a fost asemănător, experimentele efectuându-se într-o autoclavă de teflon, iar raportul molar dintre Cu₂O : Cr(OH)₃ este de 1 : 2. În acest caz s-a folosit o molaritate de NaOH de 1.5 M. Spectrele de difracție de raze X sunt prezentate în figura 3.13.

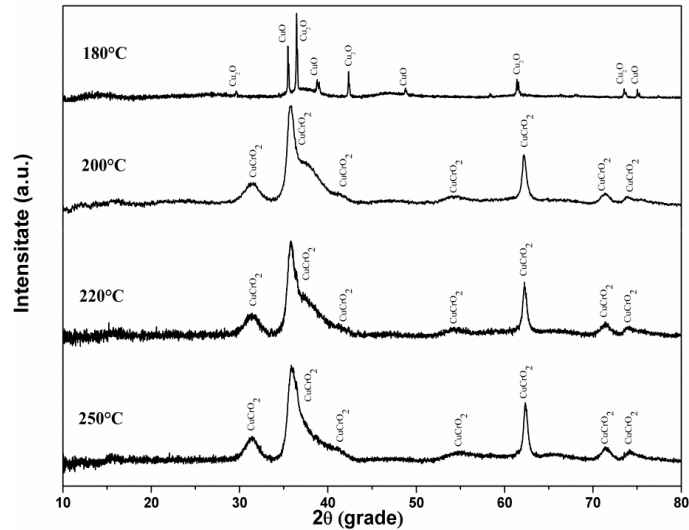


Figura 3.13. Difrakția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO₂, temperatura cuprinsă între 180 – 250 °C, 60 h, 2.5 M, raportul molar Cu₂O : Cr(OH)₃ este 1 : 2.

3.3.2. Influența concentrației de NaOH asupra compusului CuCrO₂

Pentru studiul influenței concentrației de NaOH asupra compusului CuCrO₂ s-au făcut un număr de 7 probe, luându-se în considerare două temperaturi diferite și anume 220 °C și 250 °C. Acestea sunt reprezentate în tabelul 3.5.a și b.

Tabelul 3.5. Studiul influenței concentrației de NaOH asupra compusului CuCrO₂, 1,5 – 3,5 M, 60 h, raportul molar Cu₂O : Cr(OH)₃ este 1 : 2 a) 220°C, b) 250 °C.

a)						
Nr.crt	Temp (°C)	Timp (h)	Raport molar			Faze prezente (XRD)
			Cu ₂ O (mmol)	Cr(OH) ₃ (mmol)	NaOH (M)	
1	220	60	1	2	1.5	CuCrO ₂ 3R
2	220	60	1	2	2.5	CuCrO ₂ 3R
3	220	60	1	2	3.5	CuCrO ₂ 3R
b)						
Nr.crt	Temp (°C)	Timp (h)	Raport molar			Faze prezente (XRD)
			Cu ₂ O (mmol)	Cr(OH) ₃ (mmol)	NaOH (M)	
1	250	60	1	2	1.5	CuCrO ₂ 3R
2	250	60	1	2	2.5	CuCrO ₂ 3R
3	250	60	1	2	3	CuCrO ₂ 3R
4	250	60	1	2	3.5	CuCrO ₂ 3R

În tabelul 3.5 a., sunt prezentate condițiile de lucru pentru temperatura de 220 °C precum și rezultatele obținute după efectuarea difracției de raze X. Spectrele de difracție sunt reprezentate în figura 3.14. Pentru acest studiu s-a utilizat ca agent de precipitare NaOH la molarități diferite de 1.5 M, 2.5 M, 3.5 M. Raportul molar dintre Cu_2O : $\text{Cr}(\text{OH})_3$ este de 1 : 2. Timpul de autoclavare pentru toate probele este de 60 h.

Din spectrele de difracție de raze X prezentate în figura 3.14 se poate observa faptul că nu apare nici o modificare în structura compusului CuCrO_2 sau a unei faze intermediare cu creșterea conținutului de hidroxid de sodiu (NaOH). În tabelul 3.5 b., sunt prezentate condițiile de lucru pentru temperatura de 250 °C precum și rezultatele obținute după efectuarea difracției de raze X. Spectrele de difracție de raze X sunt reprezentate în figura 3.15. Pentru acest studiu s-a utilizat ca mineralizator NaOH la molarități diferite de 1.5 M, 2.5 M, 3 M, 3.5 M. Raportul molar dintre Cu_2O : $\text{Cr}(\text{OH})_3$ este de 1 : 2, iar timpul de autoclavare pentru toate probele este de 60 h. Din spectrele de difracție de raze X prezentate în figura 3.15 se observă faptul că nici în acest caz cu creșterea temperaturi de la 220 °C la 250 °C concentrația agentului de precipitare nu are nici un efect asupra fazei 3R-CuCrO_2 peste 3.5M, din punct de vedere al cristalinității sau a creșterii dimensiunilor particulelor.

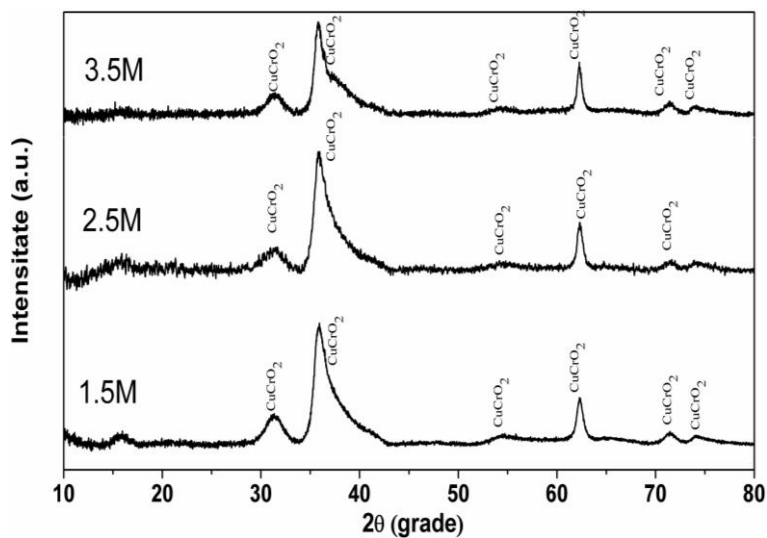


Figura 3.14. Difracția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO_2 în funcție de mineralizatorul NaOH la temperatura de 220 °C

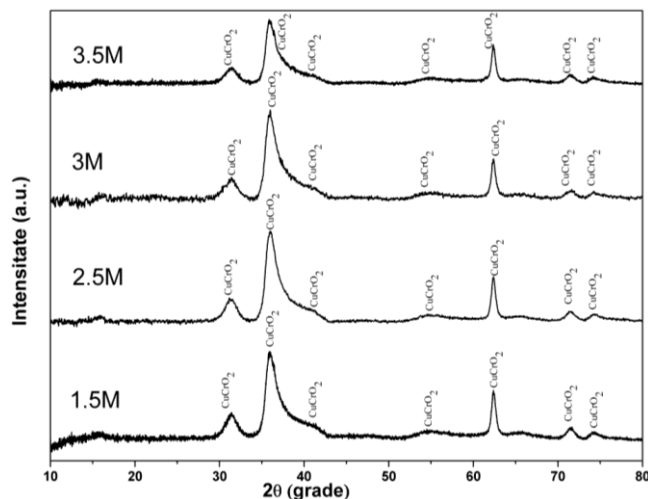


Figura 3.15. Difracția de raze X pentru evoluția compusului CuCrO_2 în funcție de mineralizatorul NaOH la temperatura de 250 °C.

3.3.3. Studiul obținerii compusului CuCrO_2 utilizând ca precursor CrOOH

Pentru studiul obținerii fazei pure a compusului CuCrO_2 utilizând ca precursor CrOOH, s-au făcut un număr de 10 probe, temperatura de autoclavare este cuprinsă între 200 – 270 °C. Am utilizat ca agent de precipitare NaOH la o concentrație de 0.5 - 3.5M. Timpul de autoclavare a fost cuprins între 24 – 60 h, lucrând cu un raport molar de $\text{Cu}_2\text{O} : \text{CrOOH} = 1 : 2$. Experimentele sub temperatura de 250 °C s-au realizat într-o autoclavă de teflon având camașă metalică, iar experimentele peste temperatura de 250 °C s-au realizat într-o autoclavă de oțel refractar (12NiCr250). După terminarea timpului de autoclavare, probele au fost spălate de câteva ori cu apă deionizată și puse apoi la uscat timp de 4 h la temperatura de 80 °C. Parametri de lucru și rezultatele obținute după efectuarea difracției de raze X sunt prezentate în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6. Studiul obținerii compusului CuCrO_2 utilizând ca precursor CrOOH

Nr.crt	Temp (°C)	Timp (h)	Raport molar			Faze prezente (XRD)
			Cu_2O (mmol)	CrOOH (mmol)	NaOH (M)	
1	200	60	0.5	1	1	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}$
2	200	60	0.5	1	2	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}$
3	250	24	0.5	1	2.5	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuCrO}_2$
4	250	48	0.5	1	2.5	Cu_2O
5	250	60	0.5	1	0.5	$\text{CuO}, \text{CuCrO}_2$
6	250	60	0.5	1	1	$\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuCrO}_2$

3.3. Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD) 63

7	250	60	2.5	0.5	1	CuCrO ₂ 3R
8	250	60	2.7	0.5	1	CuCrO ₂ 3R
9	250	60	2.9	0.5	1	CuCrO ₂ 3R
10	270	60	2.5	0.5	1	Cu, Cu₂O, CuCrO₂

În figura 3.16 sunt reprezentate spectrele de difracție pentru studiul formării compusului CuCrO₂ de tipul ABO₂ funcție de timpul de autoclavare (24 h, 48 h, 60 h). Temperatura de lucru este de 250 °C, pentru toate probele. S-a lucrat cu un raport molar de Cu₂O : Cr(OH)₃ = 1 : 2.

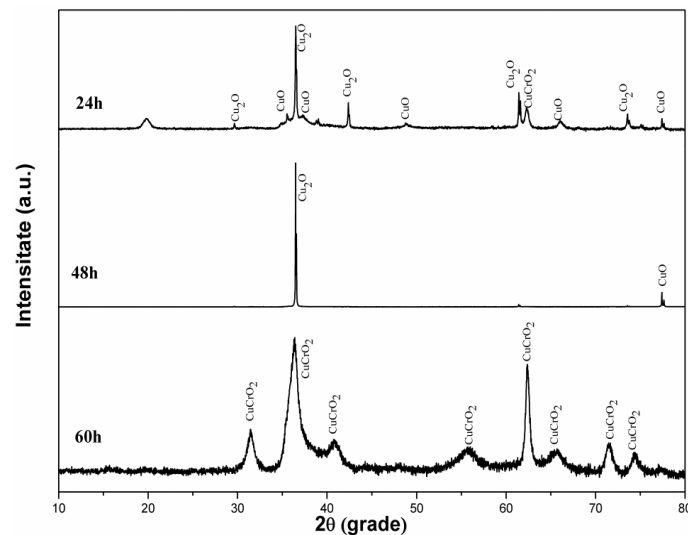


Figura 3.16. Difracția de raze X pentru studiul obținerii compusului CuCrO₂ în funcție de timpul de autoclavare utilizând precursor de CrOOH

Din spectrele de difracție de raze X se poate observa faptul că la un timp de autoclavare scăzut de 24 h Cu⁺¹ își schimbă starea de oxidare în Cu⁺², neformând specii hidrate stabile de Cu(OH)₂⁻ și Cr(OH)₄⁻ [137, 142, 149,151] care să favorizeze formarea fazei compusului CuCrO₂. La un timp de autoclavare de 48 h Cu⁺¹ rămâne la aceeași stare de oxidare iar cu creșterea timpului de autoclavare la 60 h, impuritățile de Cu₂O și CuO dispar, astfel formându-se faza pură 3R - CuCrO₂.

În figura 3.17 se pot observa spectrele de difracție de raze X pentru studiul obținerii compusului CuCrO₂ în funcție de concentrația hidroxidului de sodiu (NaOH), cuprinsă între 0.5 M - 3.5 M . În cazul în care cantitatea agentului de precipitare NaOH este cuprinsă între 0.5 M - 1 M, are loc oxidarea Cu⁺¹ în Cu⁺², astfel procesul de sinteză încă se desfășoară [139], CuO nu inhibă, ci dimpotrivă favorizează formarea fazei. Crescând cantitațiile de NaOH la 2.5 M - 2.9 M se obține faza CuCrO₂.

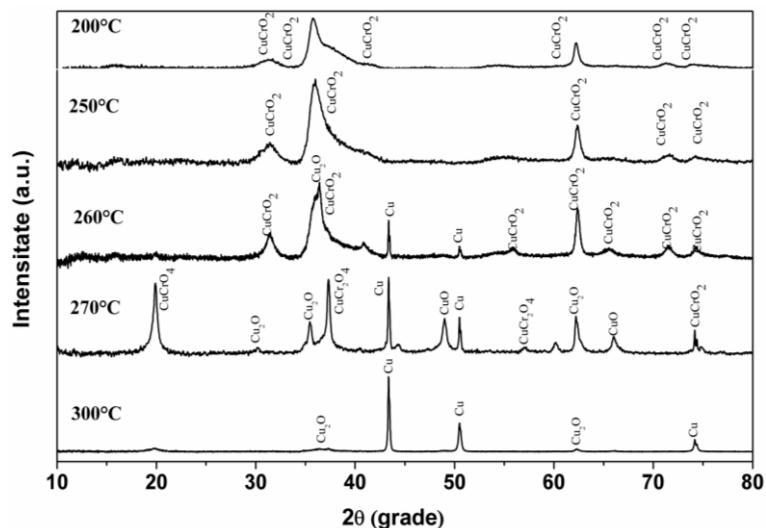


Figura 3.17. Difracția de raze X pentru studiul obținerii compusului CuCrO_2 în funcție de concentrația de NaOH utilizând precursor de CrOOH

3.3.4. Diagramele de fază pentru $\text{Cu-Cr-Na-H}_2\text{O}$

În figura 3.18 se arată diagramele de fază pentru $\text{Cu - Cr - Na - H}_2\text{O}$ utilizând ca precursori Cu_2O și $\text{Cr}(\text{OH})_3$, iar ca agent de precipitare NaOH [152]. În diagrama de faze s-a făcut un studiu asupra influenței concentrației agentului de precipitare NaOH , temperaturi, timpului de reacție și raportul molar dintre Cu_2O și $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pentru formarea compusului CuCrO_2 cu structură delafossitică atât $3R$ cât și $2H$. Rolul mineralizatorului în procesul de sinteză a compusului pur CuCrO_2 este de a crește solubilitatea complexilor metalici prin creșterea concentrației de hidroxid de sodiu [153, 154].

Din diagramă se observă că oricare ar fi concentrația de NaOH la temperatura de 180°C nu se poate obține faza pură CuCrO_2 . Speciile pe bază de Cu^{2+} dispar la o concentrație mare de NaOH (peste 1 M). În concentrații mici de NaOH , ionii de Cu^{1+} sunt prezenți împreună cu ioni de Cu^{2+} , faza CuO a fost observată și la temperatura de 250°C . Așa cum se observă din diagramele de stabilitate (figura 3,18), două domenii de temperatură definesc formarea fazei delafossitice pure și anume, un domeniu caracterizat de temperatură joasă și concentrația de NaOH ridicată iar celălalt domeniu fiind la temperatură ridicată și la concentrația de NaOH scăzută.

În primul domeniu sub temperatura de 200°C , faza pură a compusului $2H - \text{CuCrO}_2$ nu poate fi găsită, decât ca și parte dintr-un amestec care conține mai multe faze, atât $2H - \text{CuCrO}_2$ cât și precursorul nereacționat Cu_2O . La temperatura de 190°C , crescând concentrația de NaOH de la 2.5 M la 3 M nu s-a observat nici o modificare a raportului dintre amestecul de faze $2H - \text{CuCrO}_2$ și Cu_2O . Acest comportament poate fi explicat de limitarea solubilității de Cu_2O în soluția de NaOH . Un comportament diferit a fost observat la temperatura de 200°C , unde stabilitatea fazei $2H - \text{CuCrO}_2$, a fost îmbunătățită prin creșterea conținutului de NaOH începând

3.3. Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD) 65

de la 1.5 M până la 2.5 M unde s-a obținut faza pură 2H - CuCrO_2 . În acest caz mediul, bazic puternic a dus la dizolvarea precursorilor de Cu_2O și $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formând specii apoase stabile de $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ și $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Pentru temperatura de 200 °C și molaritatea de 2.5 M concentrația de $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ și $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ajunge la nucleație critică, astfel rezultând faza pură a compusului 2H - CuCrO_2 .

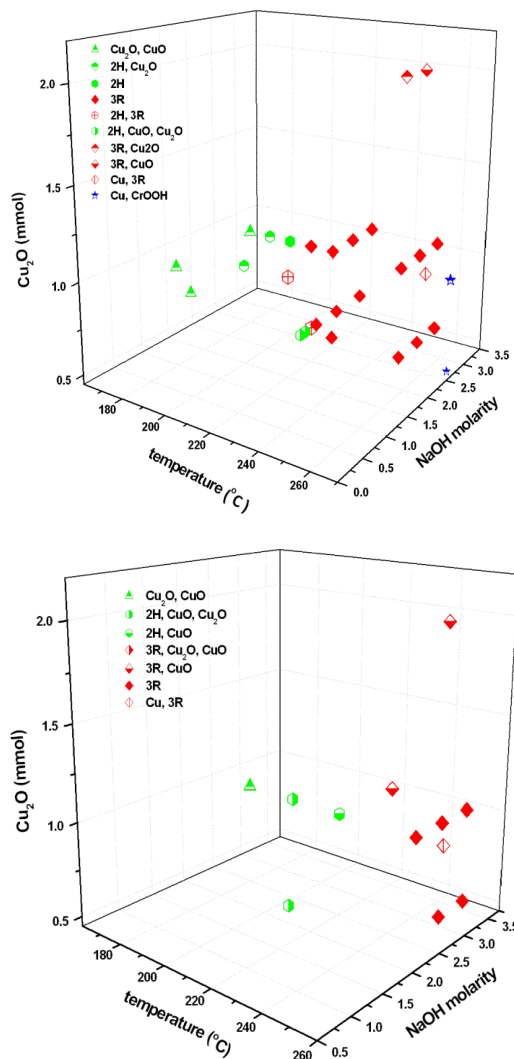


Figura 3.18. Diagrama de fază pentru Cu - Cr - Na - H₂O, obținute pentru un timp de reacție de 60h și raportul molar $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cr}(\text{OH})_3$ de 1 : 2

În al doilea domeniu mai multe faze care conțin faza pură 2H - CuCrO_2 , CuO și Cu_2O au apărut la o concentrație de 0.3 M de NaOH. În acest domeniu este posibi

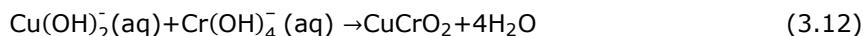
să se obțină faza pură 2H - CuCrO₂, dar rezultatele au arătat că pe lângă faza 2H - CuCrO₂ se află și o mică cantitate de CuO. Domeniul de trecere de la faza 2H - CuCrO₂ la faza 3R - CuCrO₂ este foarte abrupt. Faza 3R - CuCrO₂, devine majoritară atunci când cantitatea de NaOH crește peste 0.6 M. După o concentrație de 1 M NaOH se obține faza pură 3R - CuCrO₂. Diagrama de stabilitate Cu - Cr - Na - H₂O, arată faptul că faza pură 3R - CuCrO₂, este stabilă în cazul în care temperaturile variază între 210 - 250 °C și respectiv concentrația de NaOH este cuprinsă între 1.5 - 3.5 M. Se poate observa că temperatura și concentrația de NaOH sunt implicate în formarea fazei 3R - CuCrO₂, dar efectul temperaturii și molarității de NaOH dispar atunci când faza 3R a devenit pură. De exemplu la 2.5 M creșterea temperaturii între 210 - 250 °C nu a afectat cristalinitatea sau dimensiunea particulelor. Acest comportament poate fi explicat de saturația fazelor hidrate la temperatura de 210 °C sau atunci când temperatura este de 250 °C și molaritatea 1 M. După temperatura de 250 °C compusul 3R - CuCrO₂ este destabilizat iar faza de Cu⁰ (cupru metalic) este prezentă.

În cazul în care se reduce raportul molar dintre Cu₂O : Cr(OH)₃ sub valoarea de 1 : 2I rezultatele sunt indentice cu rezultatele de mai sus. Dar creșterea raportului dintre Cu₂O : Cr(OH)₃ nu a permis formarea fazei pure 3R - CuCrO₂ chiar și pentru o molaritate de 3.5 M la temperatura de 250 °C. Se poate presupune faptul că speciile sunt complet stabilizate până la raportul molar de 1: 2 de Cu₂O : Cr(OH)₃. În cazul prezentării fazei 2H - CuCrO₂ structura acesteia este AA'BB'AA' unde straturile sunt așezate în ordine de-a lungul axei - c în intervalul de temperatură scăzut (până la 200 °C). Creșterea temperaturii a favorizat apariția unui alt strat (CC') suprapus peste cele două și anume AA'BB'CC'. Aceași evoluție a fost observată și de către Van Tendeloo și coautorii în anul 2001, în funcție de temperatura de sinteză $2H \xrightarrow{1170^{\circ}C} 2H+3R \xrightarrow{1190^{\circ}C} 3R$ pentru compusul CuYO₂ obținut prin metoda reacției în stare solidă [155].

Conform datelor prelucrate din diagrama Cu - Cr - Na - H₂O, a fost propus un mecanism de formare pentru sinteza compusului nanocristalin CuCrO₂ atât 2H cât și 3R. La temperatură ridicată și în prezența agentului de precipitare de NaOH la începutul procesului de formare a compusului CuCrO₂, ionii de Cu¹⁺, au fost parțial oxidații în ioni de Cu²⁺, ceea ce a condus la formarea speciilor stabile de Cu(OH)₂⁻ și Cu(OH)₃⁻ [151]. În concordanță cu datele experimentale prezentate mai sus, creșterea zonelor de stabilitate a Cu¹⁺ este determinată nu numai de temperatură dar și de timpul de reacție la apariția ionilor de Cu²⁺. De asemenea într-un mediu puternic alcalin precursorii de Cu₂O și Cr(OH)₃ au fost dizolvați și au dus la formarea speciilor stabile de Cu(OH)₂⁻ și Cu(OH)₃⁻ [151, 156].

Astfel pentru un anumit timp de reacție temperatura și molaritatea speciilor este stabilă, suprasaturația este atinsă iar compușii 3R și 2H - CuCrO₂ sunt obținuți în fază pură. Reacțiile care implică formarea acestor specii sunt următoarele:





3.4. Studiul efectului dimensiunii particulelor asupra stabilității termice a compusului CuCrO_2 utilizând difracția de raze X.

3.4.1. Introducere

De-a lungul timpului materialele termoelectrice [4-6] s-au dovedit a fi foarte bune pentru realizarea de dispozitive pentru conversia energiei termice în energie electrică. Însă, deși materiale cum ar fi Bi_2Te și PbTe au o valoare ridicată a figurii de merit, din punct de vedere al aplicabilității ele sunt limitate de temperaturile ridicate ce determină descompunerea și oxidarea în aer [7],

Căutarea de noi materiale termoelectrice pentru a transforma căldura reziduală în energie electrică a fost principalul motiv ce a determinat numeroase studii privind tranziția oxizilor metalici. Un avantaj al compusului CuCrO_2 față de alte clase de materiale constă în stabilitatea lor la temperaturi ridicate în aer [158].

3.4.2. Condiții experimentale

În cadrul acestui studiu mi-am propus să fac o analiză comparativă a stabilității termice în vid a compusului CuCrO_2 obținut prin două metode diferite, atât prin metoda de reacție în stare solidă cât și prin metoda hidrotermală.

Prin metoda de reacție în stare solidă, s-a obținut compusul CuCrO_2 cu structură delafositică la temperatura de 1100°C , iar prin metoda hidrotermală, la trei temperaturi diferite și anume 200°C , 250°C și 300°C [159]. Astfel:

- la temperatura de 200°C compusul CuCrO_2 are fază hexagonală [149], iar dimensiunea particulelor este nanometrică;
- la temperatura de 250°C compusul CuCrO_2 are structură romboedrală, iar dimensiunea particulelor este nanometrică,
- la temperatura de 300°C , compusul CuCrO_2 are structură romboedrală iar dimensiunea particulelor este micrometrică.

Pentru obținerea fazei pure a compusului CuCrO_2 prin metoda hidrotermală la temperatura de 300°C , am utilizat ca precursori 1 mmol Cu_2O și 2 mmol CrO_3 hidrat, timpul de reacție fiind de 48 h, iar molaritatea de NaOH este de 2.5 M. Condițiile hidrotermale de sinteză a fazei 2H și 3R – CuCrO_2 au fost prezentate în subcapitolul 3.3. Pentru obținerea compusului CuCrO_2 prin metoda soluției solide, am utilizat ca precursori 1 mmol Cu_2O și 2 mmol Cr_2O_3 . După obținerea pulberii, toate probele au fost spălate cu apă deionizată de 4 - 5 ori și puse la uscat la temperatura de 80°C timp de 4 h. Pentru studiul stabilității termice în vid, am utilizat camera de temperatură variabilă (*Anton Paar HTK 2000*) conform figurii 3.19, care a fost montată pe difractometrul de raze X (*PANalytical X'pert Pro*).

Temperatura a variat de la 20 °C la 1100 °C pentru fiecare probă. Timpul pentru fiecare măsurătoare fiind de 1 h, iar rata de încălzire a fost de 10 °C/min. În interiorul camerei de temperatură înaltă s-a utilizat un vid de 10^{-4} mbar, folosindu-se o pompă de vid (*TRIVAC B D4B/D83*) și o turbopompă (*TURBOVAC 50*).



Figura 3.19. Modulul camerei de temperatură Anton Paar HTK 2000 utilizat pentru stabilitatea termică

3.4.3. Rezultate și discuții

Spectrele de difracție pentru compusul CuCrO_2 atât 2H cât și 3R având dimensiune nanometrică au fost prezentate anterior în figurile 3.5. și 3.9.

În figura 3.20 se poate observa spectrul de difracție de raze X pentru compusul CuCrO_2 având structură romboedrală obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 300 °C.

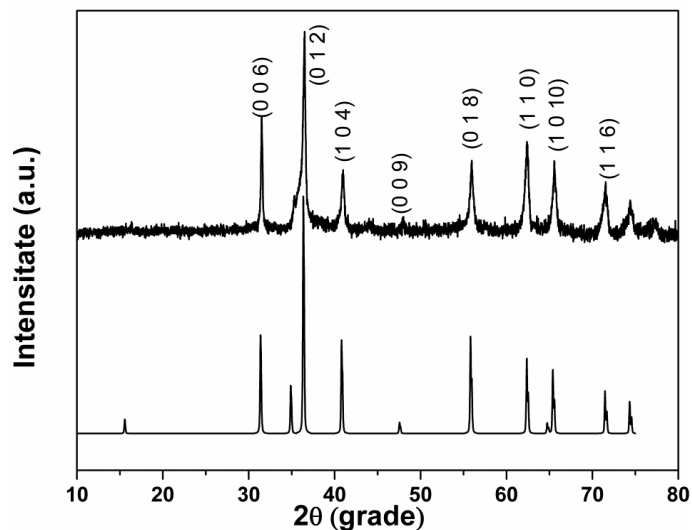


Figura 3.20. Spectrul de difracție de raze X : a) 3R - CuCrO_2 microcristalin
b) 3R - CuCrO_2 având cod de referință 00-026-1

Din spectrul de difracție se poate observa faptul că intensitatea peak-urilor este mare datorită temperaturii înalte la care a fost obținut compusul, ce a permis o mai bună cristalizare. Dimensiunea cristalitelor este micrometrică în jurul valorii de 1 μm . În figura 3.21 este reprezentat spectrul de difracție a compusului CuCrO_2 obținut prin metoda soluției solide la temperatura de 1100 $^\circ\text{C}$. Dimensiunea cristalitelor este de 1-2 μm .

Prin difracția de raze X am realizat studiul stabilității termice a compusului CuCrO_2 cu structură delafossitică în funcție de dimensiunile cristalitelor nano - micro și de tipul structurii cristaline romboedrală - hexagonală punându-se în evidență următoarele aspect:

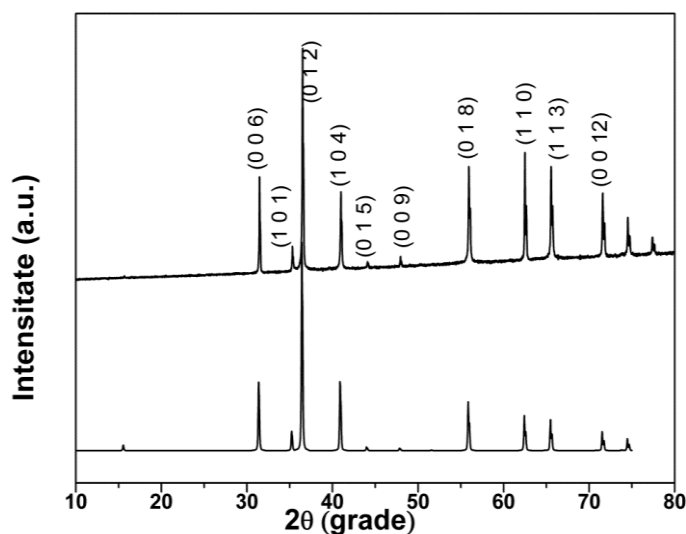


Figura 3.21. Spectrul de difracție de raze X : a) 3R - CuCrO_2 microcristal
b) 3R - CuCrO_2 având cod de referință 00-089-053

- Spectrele de difracție de raze X pentru compusul 3R - CuCrO_2 sunt prezentate în figura 3.22, punând în evidență faptul că, compusul este stabil până la temperatura de 500 $^\circ\text{C}$, unde la valoarea ($2\theta = 43.384^\circ$) se observă un peak de cupru metalic având codul de referință (00-004-0836), care crește în intensitate odată cu creșterea temperaturii. La temperatura de 600 $^\circ\text{C}$ există un alt peak de cupru metalic având valoarea ($2\theta = 50.528^\circ$), aparținând aceluiași cod de referință ca și precedentul peak (00-004-0836), intensitatea acestuia fiind menținută până la 1100 $^\circ\text{C}$. Între temperatura de 700 $^\circ\text{C}$ și 1100 $^\circ\text{C}$ apare faza Cu_2O_3 , aparținând codului de referință (00-001-1294), ale cărui peak-uri sunt la ($2\theta = 24.732^\circ$, 34.139° , 41.933° , 55.329° , 63.640° , 67.373° , 73.592°). Restul peak-urilor neidentificate sunt ale compusului CuCrO_2 . Peak-urile platinei (Pt) se afla la ($2\theta = 40.766^\circ$, 47.327° , 69.005°), acestea se datorează suportului unde se așază proba care este din platină.

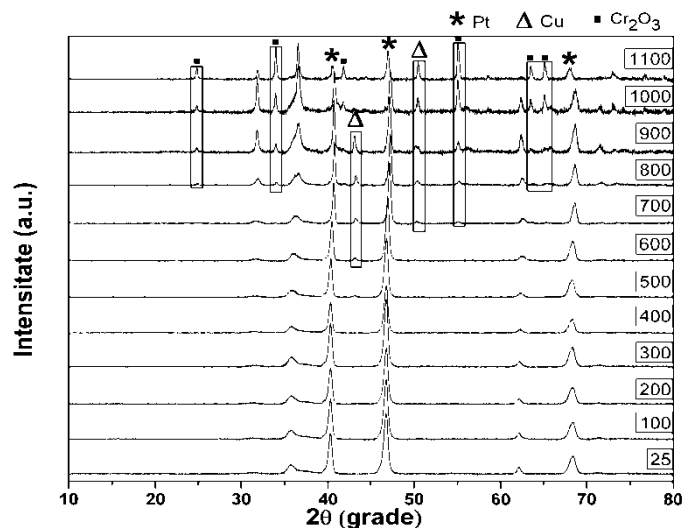


Figura 3.22. Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 3R - CuCrO_2 având dimensiune nanometrică, obținut hidrotermal

- În figura 3.23 sunt ilustrate spectrele de difracție de raze X pentru compusul 2H - CuCrO_2 la diferite temperaturi. După cum se observă primul peak de cupru apare la temperatura de 600 °C aparținând cuprului metalic având cod de referință (00-004-0836). Este de remarcă faptul că faza 2H - CuCrO_2 este mai stabilă decât faza 3R - CuCrO_2 . În intervalul temperaturilor cuprinse între 700 °C și 1100 °C apare faza Cu_2O_3 , precum și faza 3R - CuCrO_2 . Cu toate acestea, datorită vidului la o temperatură mai mare de 500 °C, unii ioni de Cu^{1+} au fost reduși pentru a forma Cu^0 (Cu metalic) în ambele cazuri atât pentru 2H cât și 3R. Același lucru a fost observat și de către Chiu și coautorii [160] atunci când s-a utilizat un mediu controlat de gaz (amestec de 5 % hidrogen în azot gazos). Din acest motiv, a fost stopată formarea fazei spinelice CuCr_2O_4 . În cazul în care tratamentul termic se face în aer, fără un mediu controlat la temperaturi de 700°C apare faza spinel CuCr_2O_4 , conform diagramei raportate de către Jacob și coautorii [161] și CuO , deoarece la temperaturi mai mari de oxigen și presiune are loc reducerea Cu^{2+} la Cu^+ [162].
- În figura 3.24 sunt ilustrate spectrele de difracție de raze X în evoluția fazei 3R - CuCrO_2 la temperaturi diferite având dimensiune micrometrică obținută prin metoda hidrotermală, la temperatura de 300 °C. După cum se poate observa faza pură este stabilă până la temperatura de 900 °C. La temperatura de 1000 °C, există două peak-uri de Cr_2O_3 la valoarea de $2\theta = (24.732^\circ, 34.139^\circ)$, având cod de referință (00-001-1294). Comparativ cu 3R având dimensiune nanometrică se constată faptul că faza 3R având dimensiune micrometrică este mult mai stabilă. O explicație pentru acest lucru o are temperatura la care s-a făcut sinteza precum și dimensiunea particulelor.
- Figura 3.25., prezintă spectrele de difracție de raze X pentru faza 3R - CuCrO_2 cu dimensiune micrometrică obținută prin metoda reacției în stare solidă, la temperatura de 1100 °C. După cum se poate observa faza pură a materialului CuCrO_2 este stabilă până la temperatura de 1000 °C. Numai la temperatura de 1100 °C apare o impuritate de Cr_2O_3 . Faza intermediară CuCr_2O_4 având structură spinelică nu apare datorită mediului controlat din interiorul

camerei de temperatură (HTK 2000).

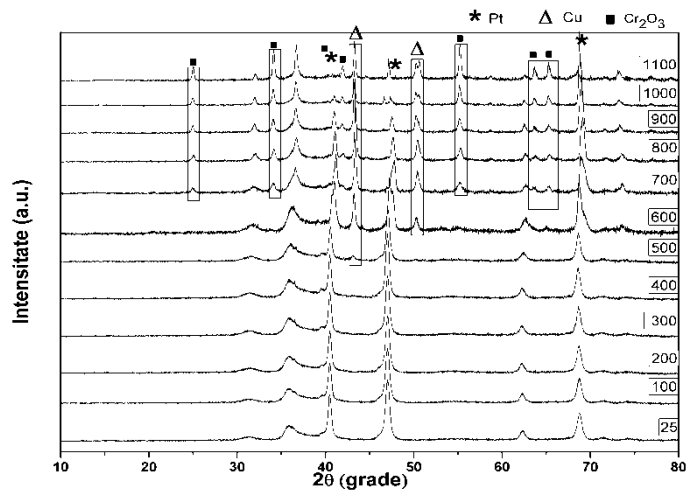


Figura 3.23. Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 2H - CuCrO₂ având dimensiune nanometrică, obținut hidrotermal

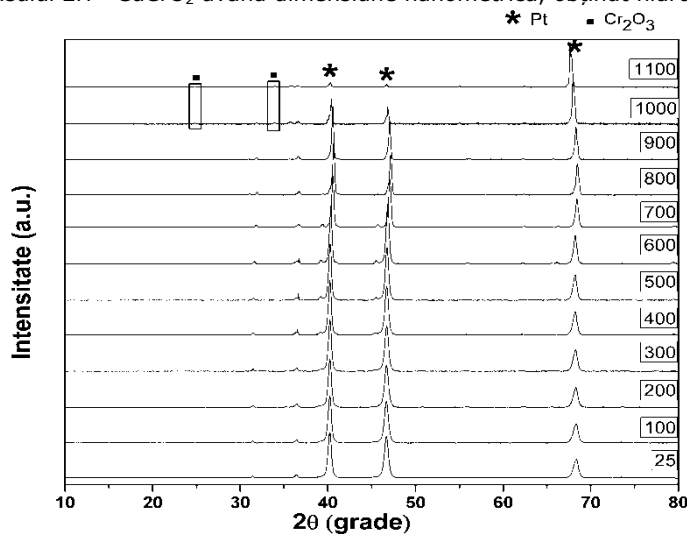


Figura 3.24. Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 3R - CuCrO₂ având dimensiune micrometrică obținut hidrotermal

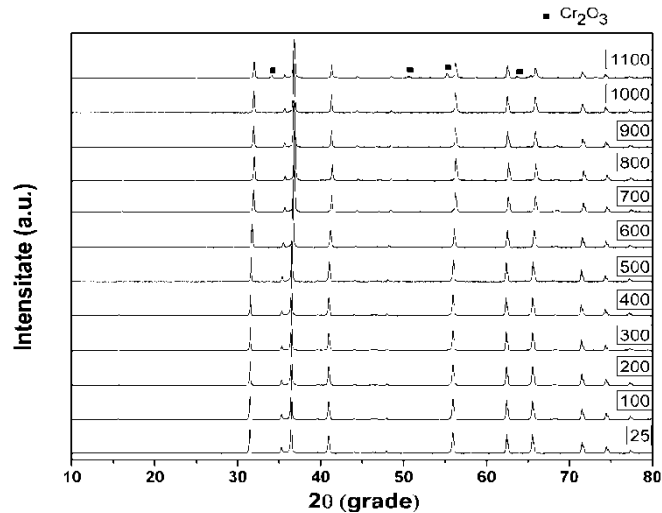


Figura 3.25. Spectrul de difracție de raze X cu camera de temperatură HTK 2000 MSW a compusului 3R - CuCrO₂ având dimensiune micrometrică obținut prin metoda reacției în stare solidă

3.5. Stabilitatea termică a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin

3.5.1. Introducere

Un material nanocristalin este un material policristalin în care dimensiunile cristalitelor sunt de numai câțiva nanometri, adică între valoarea de 1 - 100 nm. Aceste materiale au atras o deosebită atenție, când Gleiter și coautorii în anul 1980 au propus ca aceste materiale prezintă o structură intermediară între starea cristalină și amorfă [163], ce determină o instabilitate termodinamică, cu o tendință puternică de a se transforma într-un policristal normal cu dimensiunea cristalitelor destul de mare și având puține interfețe.

Studiul stabilității termice ale materialelor nanocristaline, păstrând proprietățile nano, este de interes atât științific cât și tehnologic, deoarece în cele mai multe dintre tehnicile de sinteză, materialele nanocristaline sunt produse sub formă de pulbere, care trebuie să fie consolidate pentru a obține un material dens și de a se putea utiliza în diferite aplicații. Conform literaturii de specialitate, Hague și Kantersat [164, 165], au raportat aproape în toate studiile că, materialele complet dense (densitate aproape de valorile teoretice), nu pot fi obținute fără o creștere bruscă a granulației (la nivel de micrometri), ceea ce duce în consecință la pierderea unor proprietăți unice pe care le au materialele nanocristaline.

Astfel, studiul stabilității termice a compusului nanocristalin CuCrO₂ este actual și necesar [166]. Pentru prima dată s-a raportat evoluția stabilității termice a compusului 3R - CuCrO₂, nanocristalin, cu ajutorul analizelor termogravimetrice (TG) și a procedurii de sinterizare (recoacere). În plus au fost efectuate analizele de XPS și FT-IR pentru a putea urmări evoluția fazelor cristaline și a confirma rezultatele oferite de analizele termice.

3.5.2. Condiții experimentale

Sinteza compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin a fost deja prezentată în capitolul 3.3. Pe scurt s-au utilizat precursori de Cu_2O și $\text{Cr}(\text{OH})_3$ utilizându-se ca agent de precipitare NaOH. Produsul obținut s-a introdus într-o autoclavă de teflon cu camasă de oțel și a fost încălzit la temperatura de 250 °C timp de 60 h. După terminarea timpului de autoclavare s-a răcit natural până la temperatura camerei după care a fost spălat cu apă deionizată și pus la uscat în etuvă timp de 5 h până la temperatura de 80 °C. Stabilitatea termică a compusului 3R - CuCrO_2 , a fost investigată prin tratamentul de recoacere între temperaturile de 400 - 1000 °C, prin difracție de raze X, FT - IR, XPS, TG

3.5.3. Rezultate și discuții

Compusul 3R - CuCrO_2 , nanocristalin a fost supus la tratamentul de recoacere la temperaturile de 400 °C, 450 °C, 700 °C, 800 °C și 1000 °C în aer. După cum se poate observa din figura 3.26., compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin, este stabil până la temperatura de 400 °C, unde dimensiunea cristalitelor a fost calculată cu ajutorul formulei lui Scherrer ca fiind în jurul valorii de 20 - 30 nm. Temperatura unde nanomaterialele încep să devină instabile este de 400 °C și ar putea fii o temperatură destul de ridicată pentru obținerea de materiale dense și conservarea proprietăților unice ale materialelor nanocristaline. O creștere a graunților față de 3R - CuCrO_2 , s-a constatat tot peste temperatura de 400 °C, unde are loc transformarea în faza spinelică CuCr_2O_4 . Faza spinelică CuCr_2O_4 , este prezentă în tot intervalul de temperatură 400 - 800 °C. În jurul temperaturii de 1000 °C, are loc transformarea fazei delafossitice 3R - CuCrO_2 , dar cu dimensiune nanometrică.

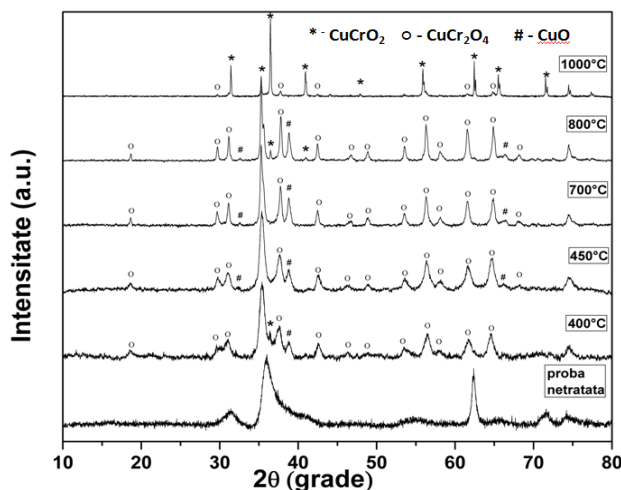


Figura 3.26 Spectrele de difracție de raze X a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin, netratat și tratat la 400 °C, 450 °C, 700 °C 800 °C și 1000 °C în aer.

Spectrele FT-IR ale compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin, netratat și tratat la temperatura de 400 °C, 450 °C, 800 °C și 1000 °C în aer sunt prezentate în figura 3.27., unde se confirmă prezența fazei spinelice CuCr_2O_4 .

Pentru toate spectrele, peak-urile atribuite modurilor de vibrație ale grupurilor hidroxil (OH), legate chimic și respectiv vibrațiile de deformare ale moleculelor de apă sunt situate la 1633 cm⁻¹ și 3434 cm⁻¹ [167] datorate KBr umedă. De asemenea se poate observa pentru toate spectrele banda caracteristică legaturii Cr^{VI} - O, localizată la 943 cm⁻¹ [168]. Spectrele FT-IR pentru proba netratată prezintă peak-uri atribuite vibrațiilor de deformare a legaturii Cr^{III} - O, localizate la 517 cm⁻¹ și 749 cm⁻¹, acestea fiind atribuite Cr₂O₃ [168, - 170]. Spectrele FT-IT ale compusului 3R - CuCrO₂, tratat la 400 °C și 450 °C, au arătat doua peak-uri la 513 cm⁻¹ și 603 cm⁻¹, atribuite vibrațiilor de deformare a legaturii Cr - O și vibrațiilor de întindere Cr - O - Cu, caracteristice structurii spinelice CuCr₂O₄ [171].

În cazul în care proba este supusă la tratamentul de recoacere de 800 °C, se poate observa prezența benzilor atribuite între legătura Cr - O și vibrațiile de întindere Cr - O - Cu, specifice atât structurii spinelice CuCr₂O₄, situate la 513 cm⁻¹ și 603 cm⁻¹, cât și structurii delafossit CuCrO₂. La temperatura de 1000 °C, faza majoritară devine CuCrO₂, reprezentând două peak-uri caracteristice vibrațiilor de deformare Cr^{III} - O 543 cm⁻¹ și 746 cm⁻¹, dar de asemenea se mai observă un peak caracteristic vibrațiilor de deformare situat la 603 cm⁻¹ specific structurii spinelice CuCr₂O₄.

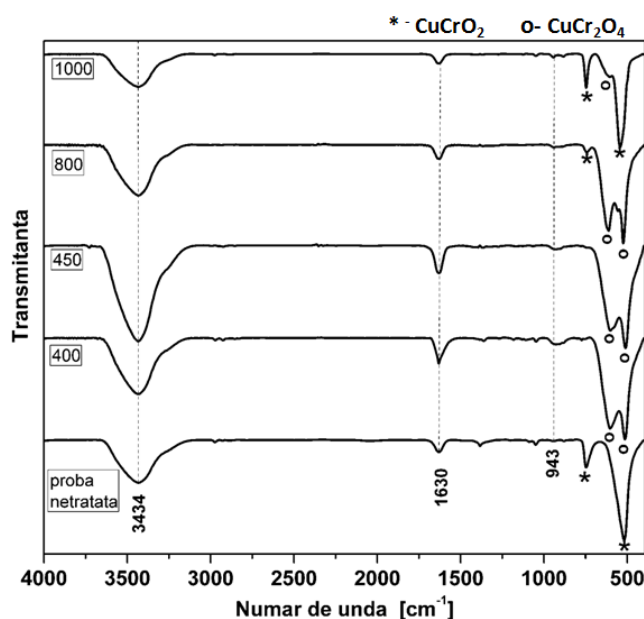


Figura 3.27. Spectrele FT-IR a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin, netratat și tratat la 400 °C, 450 °C, 800 °C și 1000 °C.

Pentru a investiga acest comportament neașteptat al compusului 3R - CuCrO₂, nanocristalin, s-a utilizat spectroscopia de raze X (XPS). Atât pentru proba netratată cât și pentru probele tratate la 400 °C, 450 °C și 1000 °C. În cazul materialului netratat spectrele de bază la nivelul regiunii Cu_{2p} sunt prezentate în figura 3.28.

3.5. Stabilitatea termică a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin 75

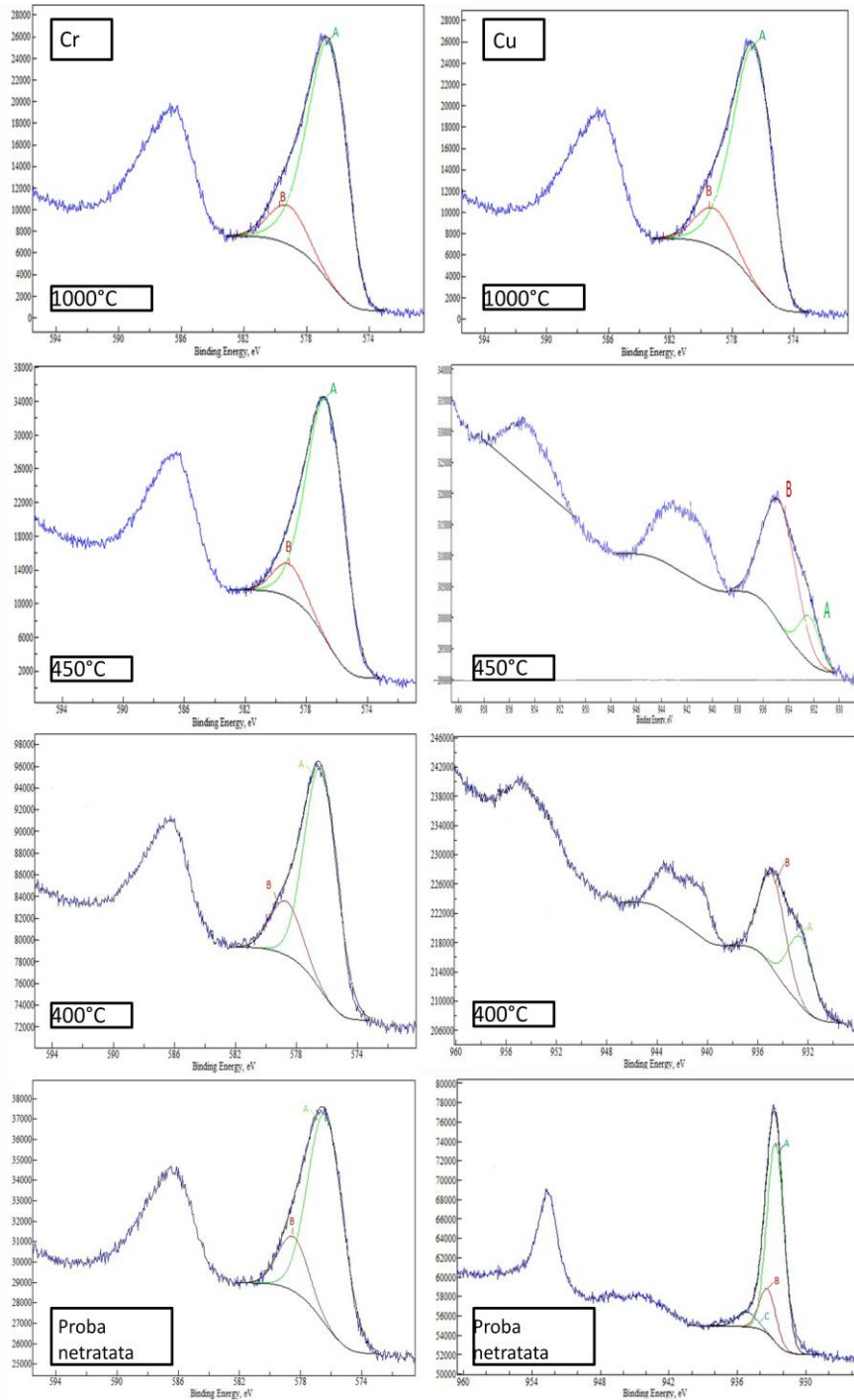


Figura 3.28. Spectrele XPS a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin , netratat si tratat la 400 °C, 450 °C, 800 °C si 1000 °C în aer : regiunea Cr 2p si regiunea Cu 2p

Deconvoluția spectrului din figura 3.28., pentru liniei Cu_{2p}, prezintă două maxime (A și D), care au energiile de legătură de aproximativ 932.5 eV și 952.5 eV, datorate dubletului spin-orbital, Cu_{2p} fiind nivelul de tranziție de bază pentru Cu¹⁺ și atribuit compusului CuCrO₂. Maximele suplimentare (B și C) cu energii de legătură de 933.35 eV și 935.24 eV au fost alocate materialului amorf CuO și Cu(OH)₂, care sunt în bună concordanță cu rezultatele din literatura de specialitate [172]. Apariția speciilor de Cu²⁺ au fost de așteptat deoarece în [139], au fost demonstrate prin apariția hidro-speciilor de Cu²⁺ ca fiind specii intermediare în formarea compusului 3R - CuCrO₂.

Dubletul de Cr_{2p} poate fi observat în patru maxime individuale. O pereche de maxime are o despicare spin orbită la 9.0 eV, având perechea de Cr_{2p3/2} centrat la o energie de legătură de 576.4 eV. Maximul peak-ului Cr_{2p3/2} și Cr_{2p1/2} a fost observat în compusul CuCrO₂, unde se corelează foarte bine cu Cr³⁺, având energia de legătură a Cr_{2O₃} [173].

Cealaltă pereche (Cr_{2p3/2} / Cr_{2p1/2}) având maximul peak-ului în Cr_{2p3/2}, centrat la o energie de legătură de 579.3 eV poate fi atribuit suprafeței absorbante având o singură valoare mixtă a cromului cum ar fi Cr_{5O₁₂} amorf [174].

În concordanță cu rezultatele de mai sus soluția din mediul hidrotermal are un efect oxidant, nu numai asupra speciilor de Cu, dar și asupra speciilor de Cr, poate fi explicat mixajul dintre valențele fazei de Cr dintre Cr^{III} Cr^{VI}O₁₂.

După tratamentul de recoacere la temperatura de 400 °C și temperatura de 450 °C, dubletul de Cr_{2p} este neschimbat, numai raportul dintre Cu¹⁺ : Cu²⁺ scade cu creșterea temperaturii de recoacere, de la circa 5 ori la 1 pentru proba inițială la respectiv 1/5, pentru probele tratate termic. Raportul dintre Cu¹⁺ : Cu²⁺, pentru materialul tratat la temperatura de 1000 °C a fost readus la 5 și este încă însoțit de o mică cantitate de Cr^{VI} în comparație cu materialul netratat.

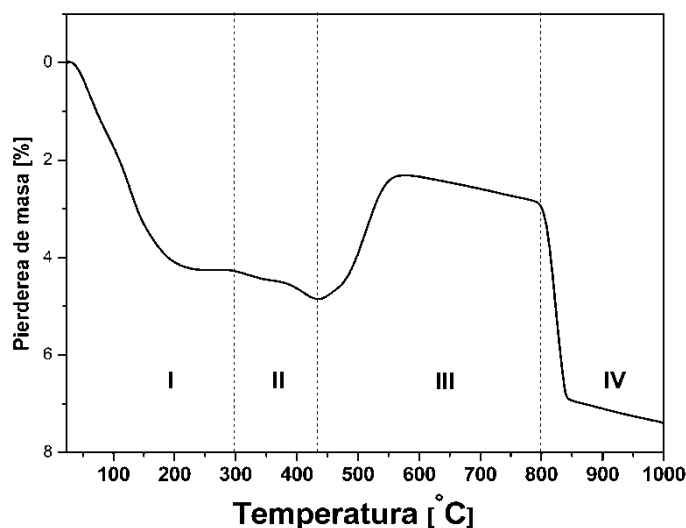


Figura 3.29. Curba TG a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin măsurat cu 10 °C min⁻¹ în atmosferă de aer.

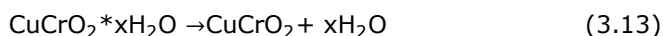
Curba termogravimetrică (TG) a materialului 3R - CuCrO₂ nanocristalin în intervalul 25 - 1000 °C este reprezentată în figura 2.29. Comparând rezultatele

3.5. Stabilitatea termică a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin 77

obținute în urma analizelor de difracție de raze X, FT-IR, XPS și TG se identifică trei interval de temperatură și reacțiile lor corespunzătoare:

1. Stabilitatea termică a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin cuprins între intervalul (25 - 400 °C) este însoțit de reacțiile termice ale fazei intermediare amorfe.

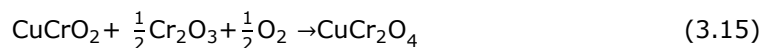
1.1. Pierderea de apă (25 - 300 °C)



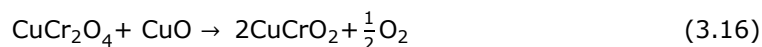
1.2. Formarea slabă a compusului Cr₂O₃ din descompunerea parțială a Cr₅O₁₂ [175]



2. Destabilizarea fazei 3R - CuCrO₂ nanocristalină și formarea compusului CuCr₂O₄ cu structură spinelică între temperatura de 400 - 800 °C [176]



3. Recristalizarea structurii delafosfit 3R - CuCrO₂ având dimensiune micrometrică între temperatura de 800 - 1000 °C



3.6. Studiul morfologiei compusului

Pentru a studia morfologia compusului 3R - 2H - CuCrO₂ nanocristalin obținut prin metoda hidrotermală atât la temperatura de (< 250 °C), cât și la temperatura de 420 °C și presiune de 1300 bar s-a utilizat atât microscopul optic de baleiaj (SEM) cât și microscopul electronic de transmisie (TEM). Aceste metode de analiză au fost utilizate pentru a pune în evidență dimensiunea și forma particulelor de CuCrO₂. Analiza semicantitativă a materialelor sinterizate în aer s-a realizat cu ajutorul spectrometriei cu energie dispersată de raze X (EDAX), o componentă a SEM pentru identificarea elementelor chimice existente în probele analizate și determinarea purității materialului.

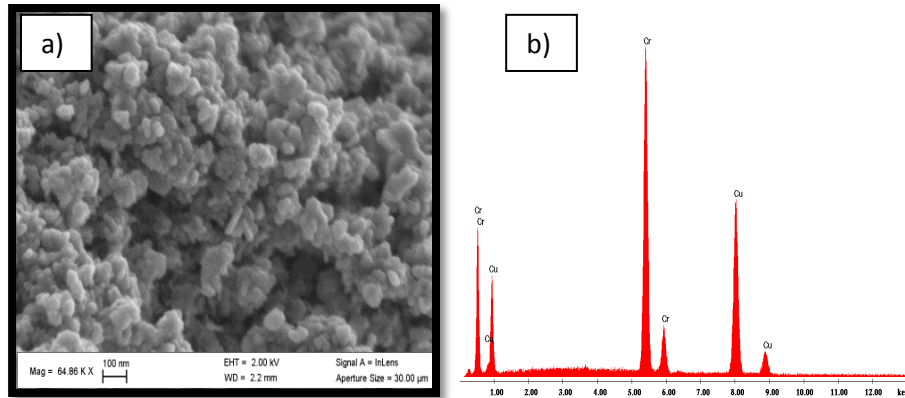


Figura 3.30. Imagine SEM (a) și EDX (b) pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60h, 2.5 M

În figura 3.30 a și b, este reprezentată imaginea SEM respectiv spectrul EDAX a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin. Din imaginea SEM se evidențiază faptul că materialul constă din formațiuni asimetrice, având diferite dimensiuni, acestea variind între 30 și 40 nm. Spectrul EDAX confirmă puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile cuprului și cromului, astfel confirmându-se procentajul atomic de Cu : Cr de aproape 50 : 50, caracteristic compusului CuCrO_2 obținut prin reacție în stare solidă.

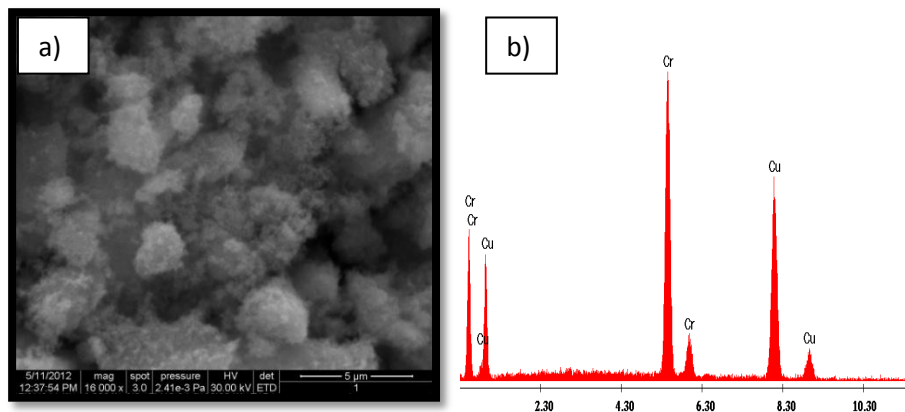


Figura 3.31. Imagine SEM (a) și EDX (b) pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar

În figura 3.31 a și b, se poate observa imaginea SEM și respectiv spectrul EDAX a materialului 3R - CuCrO_2 micro, obținut la temperatura de 420 °C și presiunea de 1300 bar. Astfel, particulele sunt aglomerate formând formațiuni asimetrice. Din spectrul EDAX se poate observa puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile cuprului și cromului. Procentajul atomic dintre Cu : Cr este aproape de 50 : 50.

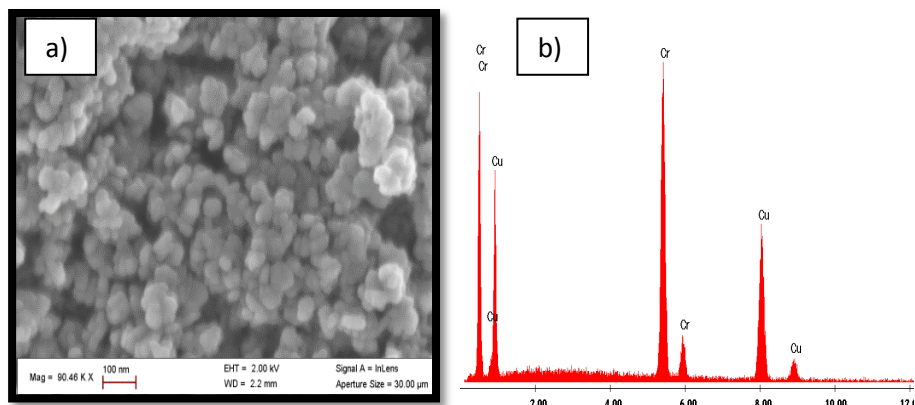


Figura 3.32. Imagine SEM (a) și EDX (b) pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5 M

În figura 3.32 a și b, se prezintă imaginea SEM respectiv spectrul EDAX a compusului 2H - CuCrO_2 nanocristalin. Imaginea SEM evidențiază faptul că, particulele au o formă asimetrică, având diferite dimensiuni, acestea fiind cuprinse ca și în cazul compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin tot între 30 și 40 nm. Spectrul EDAX confirmă puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile cuprului și cromului, astfel confirmându-se procentajul atomic de Cu : Cr este aproape de 50 : 50, caracteristic compusului CuCrO_2 .

Deoarece rezoluția oferită de SEM este limitată în cazul studiului morfologiei nanomaterialelor cu structură delafossitică, microscopia electronică de transmisie a demonstrat că de fapt nanoparticulele de aproximativ 40 nm (figura 3.32) sunt de fapt aglomerări de „ace” cu diametrul sub 10 nm conform figurii 3.33. În plus pentru a pune în evidență planele cristalografice preferențiate de creștere a „acelor” s-a utilizat microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), respectiv difracția de electroni (ED).

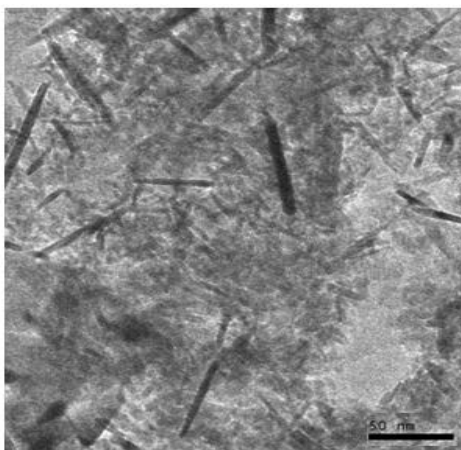


Figura 3.33. Imagini TEM pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5 M

După cum se poate observa în figura 3.34, planele cristalografice preferențiate sunt (0 0 2) cu $d_{002} = 5.7 \text{ \AA}$ și respectiv (1 0 0) cu $d_{100} = 2,57 \text{ \AA}$. De asemenea structura cristalină a „acelor” s-a indexat utilizând structura 2H - CuCrO_2 cu grupul spațial $P 6_3/mmc$, având parametrii rețelei $a = 2,974 \text{ \AA}$ și $c = 11,4 \text{ \AA}$ (figura 3.35).

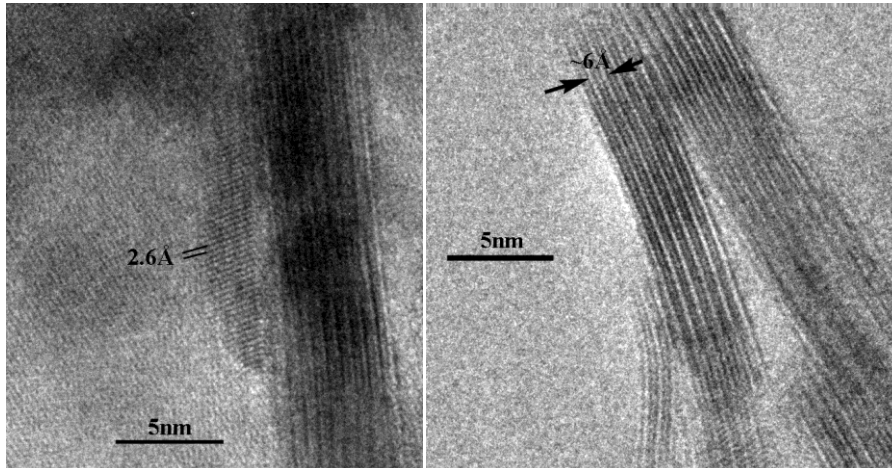


Figura 3.34. Imagini HTREM pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la $200 \text{ }^\circ\text{C}$, timp 60 h, 2.5

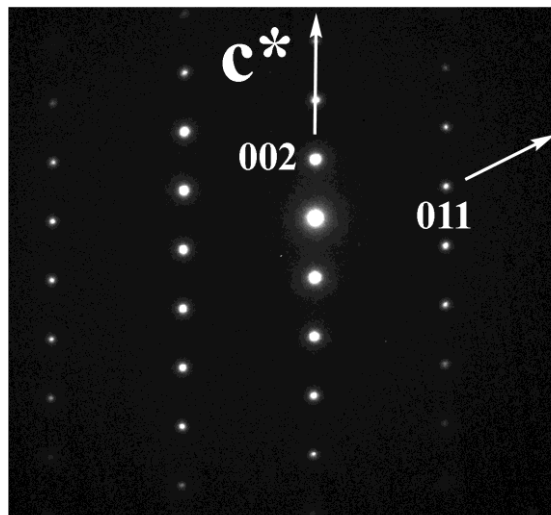


Figura 3.35. Imagini ED pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la $200 \text{ }^\circ\text{C}$, timp 60 h, 2.5 M

În continuare pentru a avea o confirmare mai bună asupra dimensiunilor particulelor pentru compusul 3R - 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut prin metoda hidrotermală s-a realizat un studiu al topografiei suprafeței nanocristalelor care ne

oferă informații importante referitoare la topografia suprafeței și de asemenea, permite determinarea dimensiunii particulelor.

Măsurătorile au fost realizate în modul non-contact, iar suprafața de scanare a fost de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. Rezultatele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului NanoSurf EaszScan2.

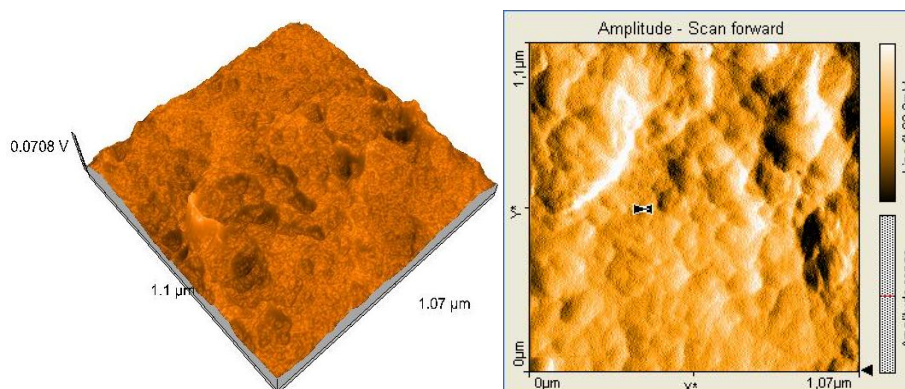


Figura 3.36. Imaginea AFM pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la $250\ ^\circ\text{C}$, timp 60 h, 2.5 M

Imaginea AFM prezentată în figura 3.36, evidențiază o morfologie neregulată, cu diametrul particulelor de la suprafață cuprinse între 25 – 40 nm. Cu ajutorul softului, am calculat și rugozitatea medie S_a , respectiv rugozitatea pătratică medie S_q . Pentru a calcula aceste două mărimi, softul utilizează relațiile [177]:

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)| \quad (3.17)$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} (z(x_k, y_l))^2} \quad (3.18)$$

unde: N și M este numărul de cristalite de pe axele x respectiv y; z este înălțimea medie a cristalitelor; x_k și y_l sunt deviațiile maxime și minime ale cristalitelor față de valoarea medie. Rugozitatea medie are valoarea $S_a = 6.9\ \text{nm}$, iar rugozitatea pătratică medie are valoarea $S_q = 11\ \text{nm}$.

Imaginea AFM prezentată în figura 3.37, pentru compusul 3R - CuCrO_2 ($420\ ^\circ\text{C}$, 1300 bar) evidențiază o morfologie neregulată a suprafeței, dimensiunilor, rezultatele fiind în concordanță cu cele stabilite prin microscopia electronică de baleiaj. Rugozitatea medie are valoarea $S_a = 44\ \text{nm}$, iar rugozitatea pătratică medie are valoarea $S_q = 51\ \text{nm}$. Această creștere a rugozității se poate pune pe seama temperaturii la care a fost obținut materialul și a dimensiunilor particulelor care au tendința de a crește.

Imaginea AFM prezentată în figura 3.38, pentru compusul 2H - CuCrO_2 evidențiază o morfologie neregulată a suprafeței, ca și în cazul compusului 3R - CuCrO_2 , dimensiunile nanoparticulelor fiind în concordanță cu cele stabilite prin microscopia electronică de baleiaj. Rugozitatea medie are valoarea $S_a = 6.5\ \text{nm}$, iar rugozitatea pătratică medie are valoarea $S_q = 7.9\ \text{nm}$.

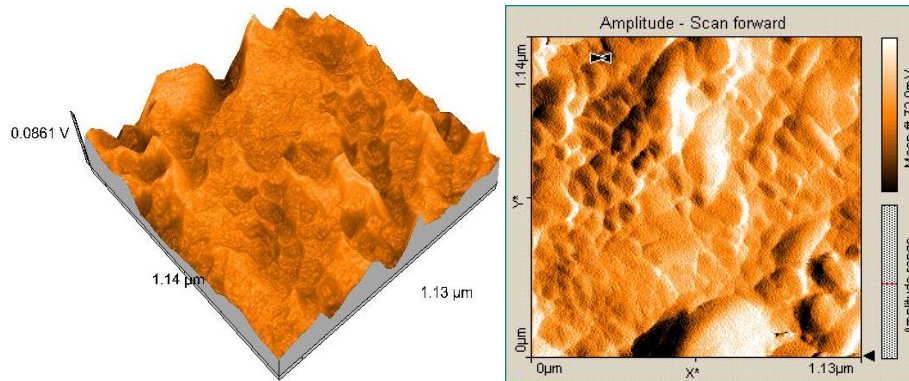


Figura 3.37. Imaginea AFM pentru pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar

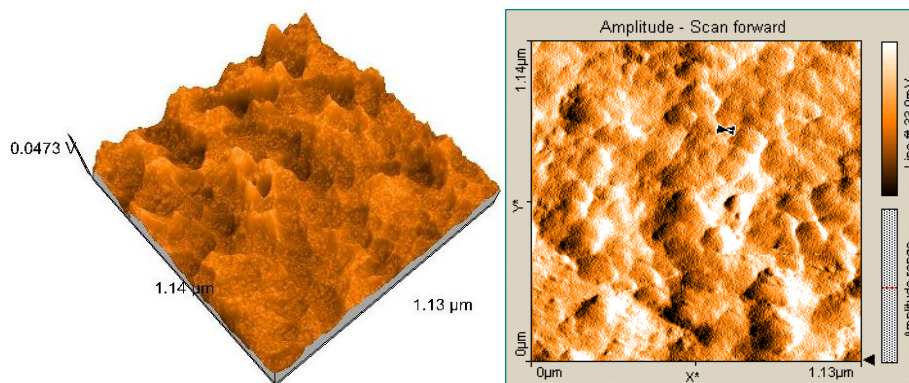


Figura 3.38. Imaginea AFM pentru pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60 h, 2.5 M

3.7. Studiul proprietăților optice

În continuare vom investiga proprietățile optice ale materialului 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 250 °C, timp 60 h, concentrația de NaOH 2.5 M. Conform spectrului de reflectanță difuză prezentat în figura 3.39 a, folosind ecuațiile Kubelka - Munk [178, 179] s-a obținut spectrul de absorbantă prezentat în figura 3.39 b, având banda de absorbție în regiunea vizibilă la valoarea de 480 nm și 590 nm. Din spectrul de reflectanță difuză se poate observa faptul că valoarea transparenței este în jurul valorii de 20 %, ceea ce este în bună concordanță cu valorile obținute în literatura de specialitate de către de S. Götzendörfer și coautorii în 2010 [180].

În figura 3.40 este reprezentată banda interzisă a materialului CuCrO_2 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut prin metoda hidrotermală la 250 °C, timp 60 h, concentrația de NaOH 2.5 M. Din spectrul de absorbție care corespunde excitației de electroni de pe banda de valență la banda de conducție, poate fi folosită pentru a

determina valoarea benzii interzise. Relația dintre coeficientul de absorbție și energia fonică ($h\nu$) este descrisă de formula:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.19)$$

unde: A - constantă, E_g - banda interzisă, $h\nu$ - energia fotonilor, α - coeficient de absorbție. Valoarea lui „ n ” poate fi ($n = 2$) pentru banda interzisă directă și ($n = 1/2$) pentru banda interzisă indirectă.

În cazul nostru banda interzisă are valoarea $E_g = 3.1$ eV și este în bună concordanță cu valorile raportate în literatură [158, 181-184].

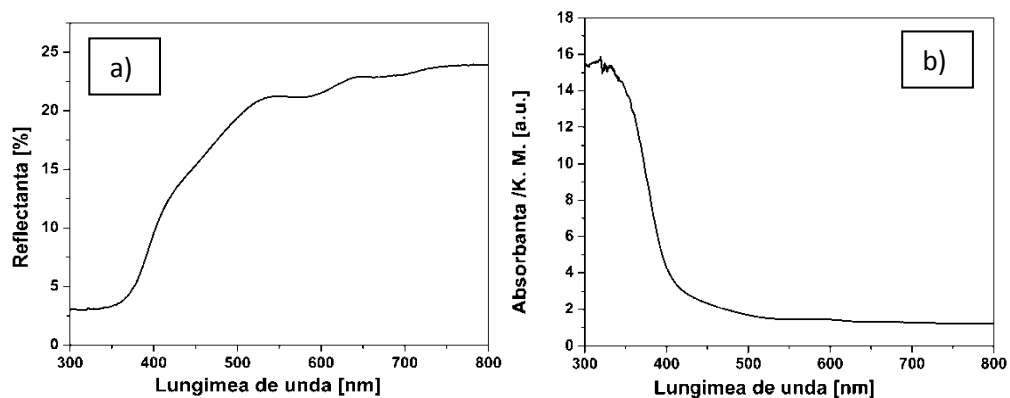


Figura 3.39. Spectrul de :a) reflectanță difuză , b) absorbție, pentru compusul 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60h, 2.5 M

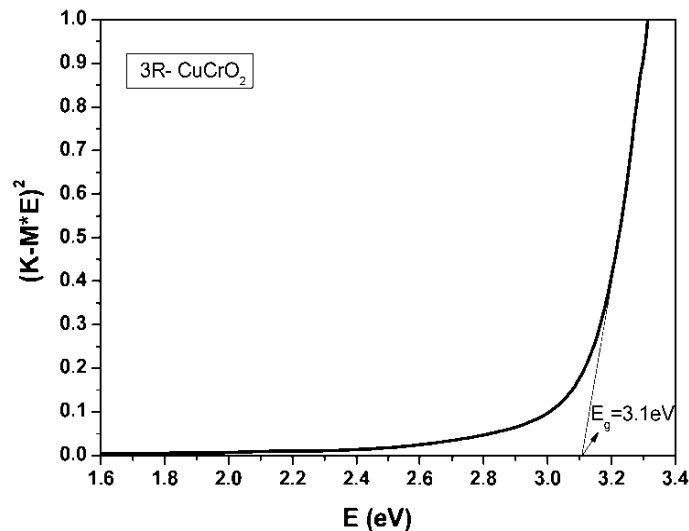


Figura 3.40. Banda interzisă a compusului 3R - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60 h, 2.5 M

În figura 3.41 a, este reprezentat spectrul de reflectanță difuză pentru compusul 3R - CuCrO₂ nanocristalin obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 420 °C, timp 60 h, iar presiunea de 1300 bar unde se poate observa faptul că valoarea transparenței este în jurul valorii de 22 %, ceea ce se poate pune în seama temperaturii la care a fost obținut materialul și de dimensiunea cristalițelor din interiorul materialului. În figura 3.41 b, se observă spectrul de absorbantă obținut cu ajutorul ecuațiilor Kubelka - Munk, având peak-urile de absorbție în regiunea vizibilă la valoarea de 490 nm și 590 nm. Din spectrul de absorbție s-a determinat valoarea benzii interzise conform figurii 3.42, a cărei valoare este de $E_g = 3.04$ eV fiind în bună concordanță cu valorile raportate în literatură [158, 181-184] și foarte apropiată de valoarea obținută pentru compusul 3R - CuCrO₂ la temperatura de 250 °C.

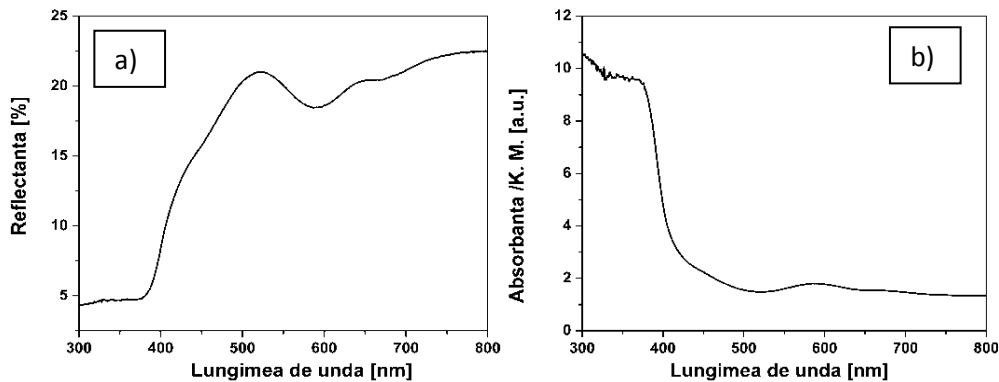


Figura 3.41. Spectrul de :a) reflectanță difuză , b) absorbție, pentru compusul 3R - CuCrO₂ nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60h, 2.5 M

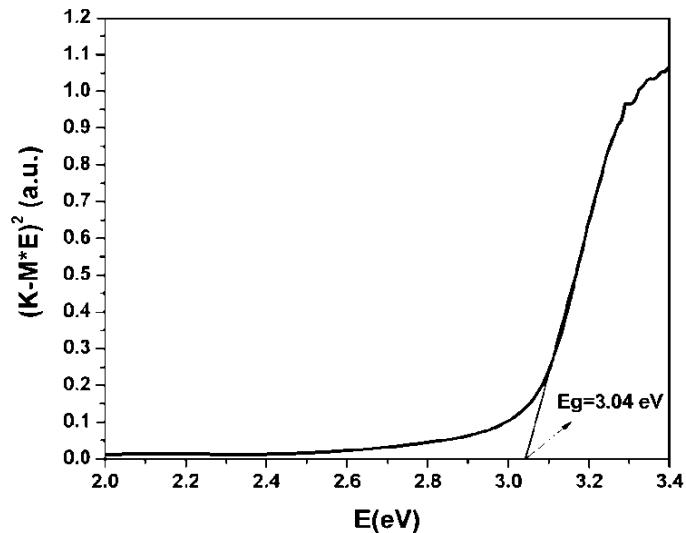


Figura 3.42. Banda interzisă a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar

În figura 3.43 a, este reprezentat spectrul de reflectanță difuză pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 200 °C, timp 60 h, iar concentrația de NaOH 2.5 M, unde se poate observa faptul că valoarea transparenței a crescut până în jurul valorii de 25 %. În figura 3.43 b, se observa spectrul de absorbție obținut cu ajutorul ecuațiilor Kubelka - Munk, având peak-urile maxime de absorbție în regiunea vizibilă la valoarea de 490 nm și 590 nm. Din spectrul de absorbție s-a determinat valoarea benzii interzise conform figurii 3.42, a cărei valoare este de $E_g = 3.05$ eV fiind în bună concordanță cu valoarea obținută pentru compusul 3R - CuCrO_2 obținut la temperatura de 250 °C.

Nu se poate face o comparație cu valorile obținute în literatura de specialitate deoarece faza 2H - CuCrO_2 este o faza nouă și care este la începutul studiului atât a proprietăților optice cât și a proprietăților electrice și magnetice.

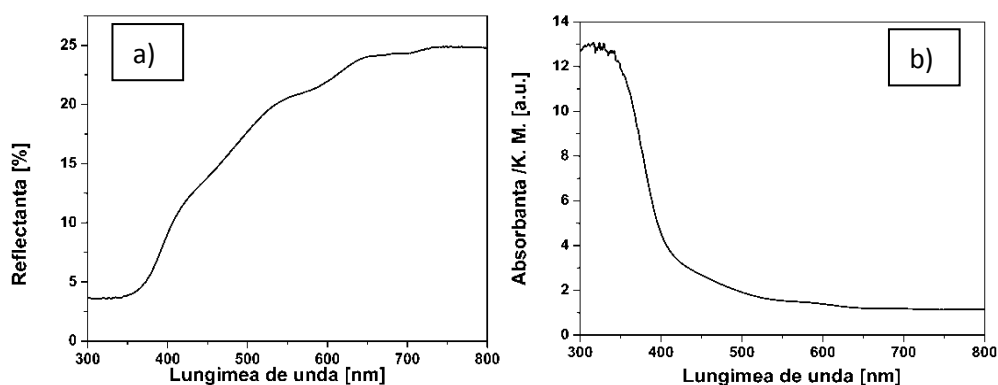


Figura 3.43. Spectrul de :a) reflectanță difuză , b) absorbție, pentru compusul 2H - CuCrO_2 nanocristalin obținut la 420°C, timp 60h, presiune 1300 bar

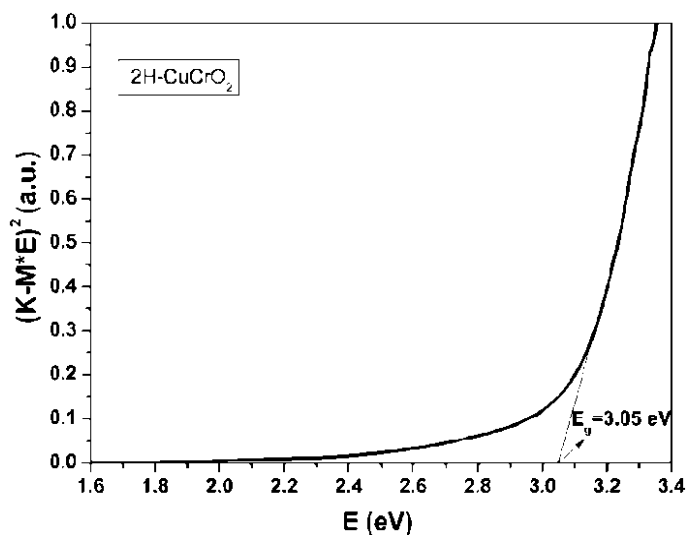


Figura 3.44. Banda interzisă a compusului 3R- CuCrO_2 nanocristalin obținut la 200 °C, timp 60h, 2.5 M

3.8. Studiul proprietăților electrice

Materialele termoelectrice cu structură delafossitică sunt interesante din punct de vedere al proprietăților electrice. Structura delafossitică este o structură stratificată și prezintă un efect anizotrop pentru proprietățile electrice [185]. Conductivitatea materialelor cu structură delafossitică este de aproximativ 25 de ori mai mare de-a lungul planului ab față de direcția axei - c [186]. În materialele cu structura delafossitică conductivitatea de tipul - p este controlată de oxigenul interstițial [187], unde o cantitate de oxigen interstițial depinde de raza ionică a materialului din poziția B³⁺, pentru materialele cu structură delafossitică pe bază de cupru (Cu¹⁺B³⁺O₂) [188]. Oxigenul interstițial contribuie la obținerea de goluri, însă datorită concurenței dintre intercalarea de oxigen în interiorul structurii și scăderea valorii axei cristalografice c, determină extinderea legături dintre Cu - Cu. Conform literaturii de specialitate acest fenomen de apariție al oxigenilor interstițiali datorăți dimensiunii razei cationului din poziția B a mai fost observat și în cazul compuşilor CuScO₂, CuYO₂, CuLaO₂ [188, 189].

Pentru efectuarea măsurătorilor electrice ale compusului 2H - 3R - CuCrO₂ s-au realizat pastile ale căror dimensiuni sunt de 12 x 2 x 2 mm. Pastilele au fost sinterizate la temperatura de 300 °C timp de 15 h, această temperatură s-a ales datorită analizei termogravimetrice și a stabilității termice a compusului prezentate în subcapitolul 3.5. Contactele au fost realizate cu ajutorul pastei de argint ELECTRO BISON, pentru a obține un contact ohmic bun.

În figura 3.45, este prezentat graficul dependenței temperaturii funcție de rezistivitate pentru 3R - CuCrO₂ - 250 °C, 3R - CuCrO₂ - 420 °C, 2H - CuCrO₂ - 200 °C. După cum se poate observa rezistivitatea scade cu temperatura ceea ce denotă un caracter de semiconductor de la $\rho = 15 \cdot 10^3$ [Ω cm] la temperatura camerei până la $\rho = 1.2 \cdot 10^3$ [Ω cm] la 420 K pentru 3R - CuCrO₂ - 250°C. În cazul compusului 3R - CuCrO₂ - 420 °C, rezistivitatea scade de la $\rho = 5.1 \cdot 10^3$ [Ω cm] la temperatura camerei până la $\rho = 0.59 \cdot 10^3$ [Ω cm] la 420 K. Această scădere a rezistivității poate fi pusă în seama temperaturii la care are loc sinteza materialului. Rezistivitatea compusului 2H - CuCrO₂ - 200 °C, scade de la $\rho = 1 \cdot 10^3$ [Ω cm] la temperatura camerei până la $\rho = 0.1 \cdot 10^3$ [Ω cm] la 420 K. Se poate observa faptul că rezistivitatea fazei 2H este mult mai mică față de faza 3R. Conform literaturii de specialitate această diferență de rezistivitate dintre faza 2H și 3R nu a fost studiată, deoarece obținerea fazei 2H la temperatura de 200 °C, a fost realizată pentru prima dată în cercetarea depusă în cadrul tezei de doctorat.

În figura 3.46, este prezentat graficul dependenței conductivității electrice funcție de temperatură pentru 3R - CuCrO₂ - 250°C, 3R - CuCrO₂ - 420°C, 2H - CuCrO₂ - 200°C. Conductivitatea crește cu creșterea temperaturii de la $\sigma = 5.74 \cdot 10^{-5}$ [S cm⁻¹] la temperatura camerei până la $\sigma = 7.85 \cdot 10^{-4}$ [S cm⁻¹] la 420 K pentru compusul 3R - CuCrO₂ - 250°C. În cazul compusului 3R - CuCrO₂ - 420°C, conductivitatea electrică crește de la $\sigma = 1.94 \cdot 10^{-4}$ [S cm⁻¹] la temperatura camerei până la $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-3}$ [S cm⁻¹] la 420 K, iar pentru compusul 2H - CuCrO₂ - 200°C, conductivitatea electrică crește de la $\sigma = 8.43 \cdot 10^{-4}$ [S cm⁻¹] la temperatura camerei până la $\sigma = 9.06 \cdot 10^{-3}$ [S cm⁻¹] la 420 K.

Datele experimentale au fost prelucrate utilizând relația lui Arrhenius

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad [190, 191], \quad (3.20)$$

unde: σ – conductivitatea, E_a - energia de activare, k_B – constanta Boltzmann, T – temperatura, A - constantă

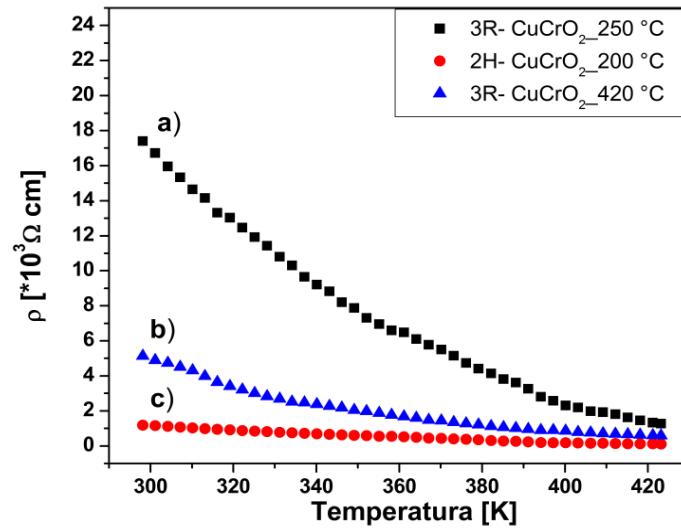


Figura 3.45. Rezistivitatea $\rho(T)$, a) 3R - CuCrO_2 - 250 °C, b) 3R - CuCrO_2 - 420 °C, c) 2H - CuCrO_2 - 200 °C,

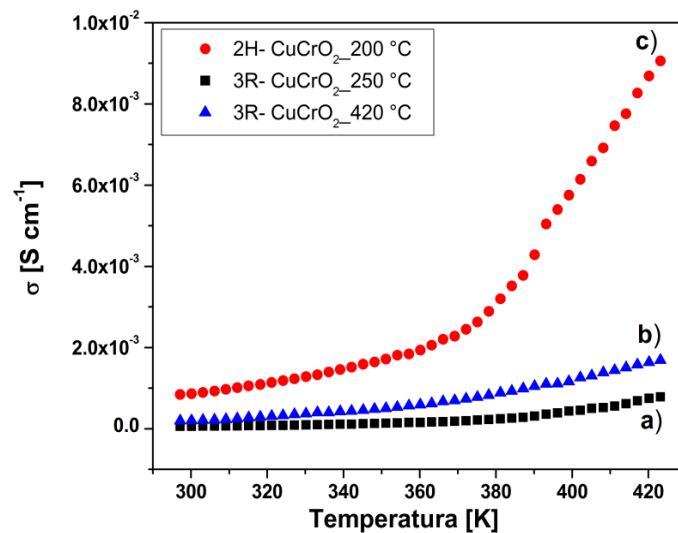


Figura 3.46. Conductivitatea $\sigma(T)$, a) 3R - CuCrO_2 - 250 °C, b) 3R - CuCrO_2 - 420 °C, c) 2H - CuCrO_2 - 200 °C

Valoarea energiei de activare E_a prezentată în figura 3.47 se obține din plotarea relației lui Arrhenius prin curba liniară $\log(\sigma)$ funcție de $1/T$, între

temperatura de 300 – 422 K. Valoarea energiei de activare pentru materialele 3R - CuCrO₂ - 250 °C, 3R - CuCrO₂ - 420 °C, 2H - CuCrO₂ - 200 °C este: E_a = 236 meV, 194 meV și 225 meV. Energia de activare este cantitatea minimă de energie necesară pentru trecerea unui electron din zona de valență în zona de conducție [192].

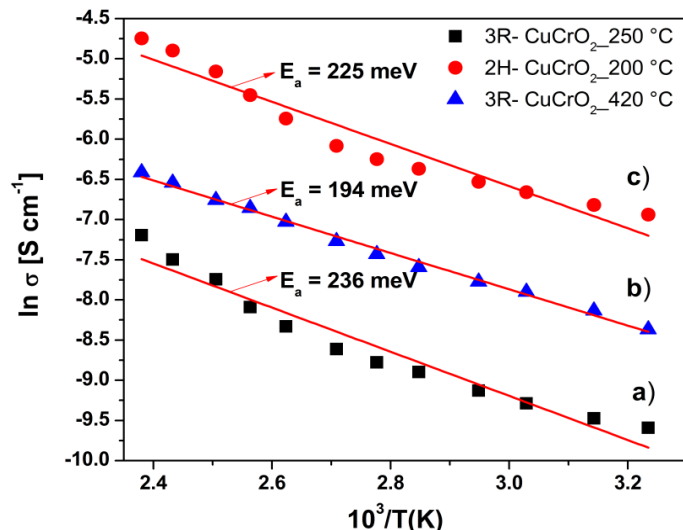


Figura 3.47. Energia de activare (E_a), a) 3R- CuCrO₂ - 250°C, b) 3R- CuCrO₂ - 420°C, c) 2H- CuCrO₂ - 200°C,

În continuare am determinat valoarea coeficientului Seebeck între valoarea de 230 – 310 K. Se poate observa conform figuri 3.48 a, valoarea coeficientului Seebeck crește cu creșterea temperaturii de la $S = 147$ mV/K la temperatura de 230 K până la $S = 177$ mV/K la temperatura de 310 K.

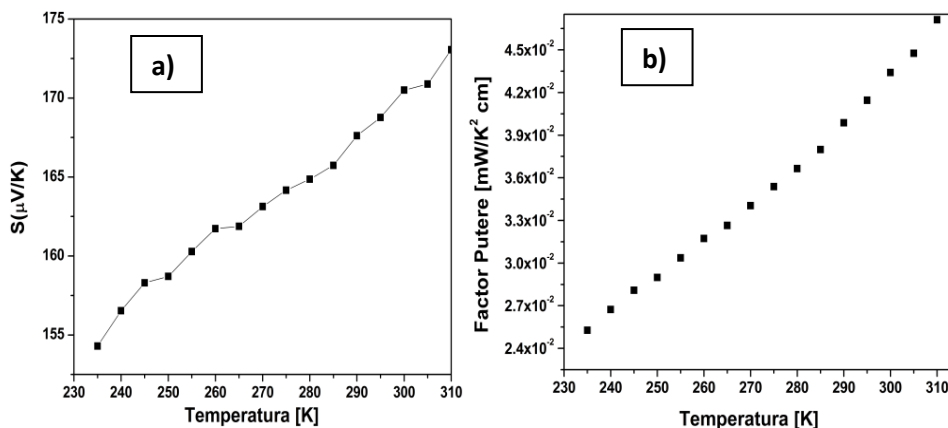


Figura 3.48. a) Coeficientul Seebeck S (T), b) Factorul de putere FP (T) a compusului CuCr_{1-x}Ni_xO₂ ($x = 0$)

Factorul de putere se determină cu ajutorul relației $FP = \sigma \cdot S^2$, prezentat în figura 3.48 b. Se poate observa că valoarea factorului de putere crește cu creșterea temperaturii. La temperatura de 300 K valoarea factorului de putere este $FP = 5.2 \times 10^{-2}$ [mW/K² cm]. Valoarea factorului de putere este în concordanță cu valorile obținute de Okuda T. și coautorii [13]. Valoarea factorului de putere este de aproximativ 300 de ori mai mică decât în cazul materialului NaCoO₂ și de 25 de ori mai mică decât în cazul compusului CuCr_{1-x}Mg_xO₂ depus sub forma de filme subțiri.

Valorile datelor experimentale, electrice și optice, pentru compusii 3R - CuCrO₂ - 250 °C, 3R - CuCrO₂ - 420 °C, 2H - CuCrO₂ - 200 °C, sunt redactate în tabelul 3.7.

Tabelul 3.7. Valoarea datelor experimentale electrice și optice

Material	Proprietăți electrice				Proprietăți optice	
	Rezistivitatea [kΩ·cm]		Conductivitatea [S/cm ⁻¹]		E _a [meV]	E _g [eV]
	300K	420K	300K	420K		
3R-CuCrO₂-250°C	15	1.2	5.7·10 ⁻⁵	7.8·10 ⁻⁴	236	3.1
3R-CuCrO₂- 420°C	5.1	0.59	1.94·10 ⁻⁴	1.6·10 ⁻³	194	3.04
2H-CuCrO₂- 200°C	1	0.1	8.48·10 ⁻⁴	9.06·10 ⁻³	225	3.05

3.9. Concluzii

Am obținut faza pură CuCrO₂ atât 2H cât și 3R, prin optimizarea condițiilor de sinteză hidrotermală atât la temperaturi scăzute sub 250 °C cât și la temperatura de 420 °C și presiunea de 1300 bar. Obținerea fazei pure 2H - CuCrO₂ la temperatura de 200 °C, timpul de autoclavare de 60 h iar concentrația agentului de precipitare (NaOH) de 2.5 M s-a realizat pentru prima dată, singurele informații privind faza 2H - CuCrO₂ fiind obținute de Crotaz [146]. Faza 2H - CuCrO₂ a fost o fază metastabilă obținută prin încălzirea unui cristal 3R - CuCrO₂, la temperatura de 1100 °C și răcit brusc. În cazul sintezei hidrotermale, faza 2H - CuCrO₂ este o fază cristalină stabilă obținută la temperatură joasă ce trece în faza 3R la temperatura de 220 °C.

Am realizat un studiu privind influența temperaturii de autoclavare, (temperaturi cuprinse între 200 - 300 °C), asupra procesului de sinteză hidrotermală a fazei delafossit. S-a demonstrat faptul că peste temperatura de 250 °C utilizând mineralizator de hidroxid de sodium (NaOH), Cu⁺¹ trece în Cu metalic.

Am realizat un studiu asupra compusului CuCrO₂ utilizând diferite molarități de hidroxid de sodiu (NaOH) cuprinse între 1.5 - 2.5 M, luând în considerare două temperaturi diferite de 220 °C și 250 °C, iar timpul de autoclavare este de 60 h. În urma studiului s-a pus în evidență faptul că, concentrația de NaOH nu are un efect asupra formării fazei pure CuCrO₂ peste valoarea de 3.5 M.

Am realizat pentru prima dată diagramele de stabilitate pentru sistemul Cu - Cr - Na - H₂O care permite prepararea compusului nanocristalin CuCrO₂, atât 2H cât și 3R, dintr-o singură etapă, utilizând sinteza hidrotermală la temperatură scăzută. Un rezultat neașteptat este faptul că, compusul 2H - CuCrO₂ s-a obținut la

temperatură scăzută în sinteza hidrotermală. De asemenea, a fost propus un mecanism de formare a sintezei compusului nanocristalin CuCrO₂, atât 2H cât și 3R. Până în prezent, faza CuO a fost considerată o fază inhibitoare în formarea compusului CuCrO₂ și pentru prevenirea oxidării Cu⁺ în Cu²⁺ la temperaturi scăzute, aceasta fiind dezvoltată de către Foi și coautorii. În anul 2006, unde sa utilizat o pungă de teflon care rămâne impermeabilă în apă până la temperatura de 150 °C [157]. Rezultatele noastre au arătat faptul că, dimpotrivă, faza CuO poate fi asumată ca o etapă intermediară pentru formarea fazei pure CuCrO₂ atât 2H cât și 3R.

Am realizat un studiu în vid asupra stabilității compusului CuCrO₂ cu ajutorul camerei de temperatură (HTK 2000), preparat prin două metode diferite atât prin metoda hidrotermală cât și prin metoda reacției în stare solidă. Dimensiunea particulelor este atât micrometrică cât și nanometrică. Mărimea particulelor este principalul factor care influențează stabilitatea materialului CuCrO₂, de aceea materialul CuCrO₂ având dimensiune micrometrică este mult mai stabil decât materialul CuCrO₂ având dimensiune nanometrică. O altă concluzie importantă este faptul că, compusul 2H este mult mai stabil cu aproape 100 °C față de compusul 3R având dimensiune nanometrică.

Am realizat un studiu asupra stabilități termice a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin în aer, obținut prin metoda hidrotermală fiind investigat prin tratamentul de recoacere, difracție de raze X, FT-IR, spectroscopie de raze X (XPS) și analiză termogravimetrică (TG). Temperatura la care materialul tinde să devină instabil este de 400 °C. Cu creșterea temperaturii faza 3R - CuCrO₂ nanocristalină a fost convertită în fază 3R - CuCrO₂ microcristalină prin intermediul fazei intermediare CuCr₂O₄ având structură spinel. Cele trei domenii de temperatură corespunzătoare și anume: stabilitatea termică a compusului 3R - CuCrO₂ nanocristalin, destabilizarea fazei 3R - CuCrO₂ și recristalizarea în faza 3R - CuCrO₂ microcristalină peste temperatura de 800 °C, au fost determinate de condițiile de sinteză hidrotermale. Acest lucru indică faptul că nanocristalele cu structură delafossitică sinterizate prin metoda hidrotermală prezintă o stabilitate termică până la temperatura de 400 °C, ceea ce ar putea fi interesante atât pentru aplicațiile tehnice cât și pentru teoria clasică în care creșterea grăunților din materialul nanocristalin aplică același mecanism de creștere ca și în cazul materialelor policristaline macrogranulare.

În cazul studiului asupra morfologiei compușilor 3R- CuCrO₂ - 250°C, 3R- CuCrO₂ - 420°C, 2H- CuCrO₂ - 200°C s-a constatat faptul că, materialele, obținute au o forma nanometrică, și micrometrică. Măsurătorile EDX au confirmat puritatea materialelor obținute. Utilizând microscopia de transmisie s-a observat faptul că materialul 2H- CuCrO₂ - 200°C este format din „ace” cu diametrul sub 10 nm.

Rezultatele obținute din analizele de microscopie de forță atomică pentru toate cele trei materiale 3R- CuCrO₂ - 250°C, 3R- CuCrO₂ - 420°C, 2H- CuCrO₂ - 200°C au pus în evidență faptul că, dimensiunea particulelor este de ordinul nanometrilor, confirmând astfel rezultatele obținute prin difracție de raze X și microscopie electronică de baleiaj.

Rezultatele obținute prin spectroscopie UV-VIS-NIR pentru materialele 3R - CuCrO₂ - 250 °C, 3R - CuCrO₂ - 420 °C, 2H- CuCrO₂ - 200 °C, au arătat faptul că pentru toate cele trei materiale maximul de absorbție este la 400 nm. Banda interzisă are valoarea de 3.1 eV pentru (3R- CuCrO₂ - 250°C), 3.04 eV pentru (3R- CuCrO₂ - 420°C) și 3.05 eV pentru (2H- CuCrO₂ - 200°C).

Măsurătorile proprietăților electrice pentru cele trei materiale 3R- CuCrO_2 - 250°C, 3R- CuCrO_2 - 420°C, 2H- CuCrO_2 - 200°C au arătat faptul că rezistivitatea scade cu creșterea temperaturii de la $\rho = 15 \cdot 10^3$ [Ω cm] la temperatura camerei până la $\rho = 1.2 \cdot 10^3$ [Ω cm] la 420 K pentru 3R - CuCrO_2 - 250°C. În cazul compusului 3R - CuCrO_2 - 420°C, rezistivitatea scade de la $\rho = 5.1 \cdot 10^3$ [Ω cm] la temperatura camerei până la $\rho = 0.59 \cdot 10^3$ [Ω cm] la 420 K. Această scădere a rezistivității poate fi pusă în seama temperaturii la care are loc sinteza materialului. Rezistivitatea compusului 2H - CuCrO_2 - 200 °C, scade de la $\rho = 1 \cdot 10^3$ [Ω cm] la temperatura camerei până la $\rho = 0.1 \cdot 10^3$ [Ω cm] la 420 K. Conductivitatea crește cu creșterea temperaturii de la $\sigma = 5.74 \cdot 10^{-5}$ [S cm⁻¹] la temperatura camerei până la $\sigma = 7.85 \cdot 10^{-4}$ [S cm⁻¹] la 420 K pentru compusul 3R - CuCrO_2 - 250°C. În cazul compusului 3R - CuCrO_2 - 420°C, conductivitatea electrică crește de la $\sigma = 1.94 \cdot 10^{-4}$ [S cm⁻¹] la temperatura camerei până la $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-3}$ [S cm⁻¹] la 420 K, iar pentru compusul 2H - CuCrO_2 - 200°C, conductivitatea electrică crește de la $\sigma = 8.43 \cdot 10^{-4}$ [S cm⁻¹] la temperatura camerei până la $\sigma = 9.06 \cdot 10^{-3}$ [S cm⁻¹] la 420 K. Valoarea energiei de activare pentru materialele 3R - CuCrO_2 - 250 °C, 3R - CuCrO_2 - 420 °C, 2H - CuCrO_2 - 200 °C este: $E_a = 236$ meV, 194 meV și 225 meV. Factorul de putere $FP = 5.2 \times 10^{-2}$ [mW/K² cm], are o valoare încă mică pentru ca materialul să poată fi utilizat în aplicații termoelectrice

CAPITOLUL IV

SINTEZA HIDROTERMALĂ ȘI CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A CLASEI DE MATERIAL DE TIPUL $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$

4.1. Introducere

Substituția materialelor oxidice cu structură delafossitică de tipul ABO_2 , cu cationi bivalenți în locul poziției B ca și în cazul $\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [193], $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [158], $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [194], $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ [195], $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ [86] și $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [196], este considerată, în general o modalitate directă și eficientă la creșterea conductivității electrice, deoarece această substituție poate induce schimbări ale valenței cuprului, de la Cu^{+1} la Cu^{+2} în straturile legăturilor dintre O – Cu – O, pentru compensarea de sarcină [192]. Substituția cationilor bivalenți din poziția B pentru compusul CuCrO_2 s-a realizat prin mai multe metode cum ar fi, metoda de reacție în stare solidă, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [182], $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [197], $\text{CuCr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$ [198] și prin metoda depunerii de filme subțiri $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [199].

Substituirea materialelor oxidice cu structură delafossitică de tipul ABO_2 cu ioni ai metalelor tranzitionale (Ni^{2+} , Co^{2+}) are ca scop îmbunătățirea proprietăților optice și electrice ale acestora și, de asemenea ele combină simultan proprietățile electrice cu o bună transparentă. Conform literaturii de specialitate s-a dovedit faptul că legătura O – Cu – O este importantă pentru transportul golurilor și intercalarea ionilor de oxigen în interstiții [200, 201].

În acest capitol vom vorbi despre substituția compusului CuCrO_2 cu ioni de Ni^{2+} , obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 420 °C, timpul de 60 h, iar presiunea de 1300 bar.

4.2. Studiul proprietăților structurale

Pentru substituția compusului CuCrO_2 cu ioni de Ni^{2+} s-au utilizat doi precursori diferiți ai nichelului, rezultatele obținute fiind prezentate în cele patru serii. Solubilitatea precursorilor de Ni^{2+} este prezentată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Solubilitate precursorilor de Ni^{2+} folosiți în sinteză

Precursor	Produs de solubilitate
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0.013 g/100 mL
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64.2 g/100 mL

Pentru început am realizat o serie de sinteze hidrotermale pentru substituția compusului CuCrO_2 cu ioni de Ni^{2+} la temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$, utilizând cei doi precursori de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ și $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prezentați în tabelul 4.1.

În prima serie pentru obținerea materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$) s-a utilizat ca precursor Cu_2O , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 2.5 M NaOH și $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$) mmol. Experimentele s-au realizat la temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$, în autoclave de teflon, iar gradul de umplere a autoclavelor a fost de 70% . Condițiile experimentale sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Condițiile experimentale folosite pentru seria I

Precursor			Condiții de proces				XRD
Cu_2O (mmol)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (mmol)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (mmol)	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	Grad (%)	Mol. M	
1	1.99	0.01	250	60	70	2.5	CuCrO_2 , Cu_2O
1	1.98	0.02	250	60	70	2.5	CuCrO_2 , Cu_2O
1	1.97	0.03	250	60	70	2.5	CuCrO_2 , Cu_2O

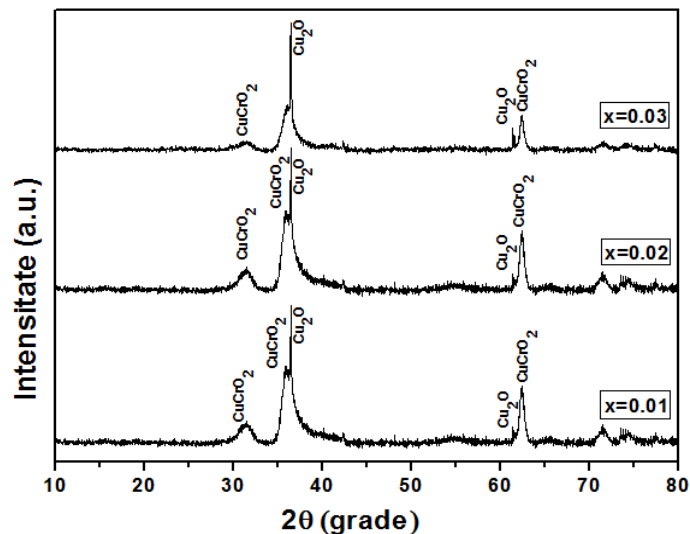


Figura 4.1. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$) folosind precursor de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, rația 1 : 2

După cum se poate observa din spectrele de difracție de raze X prezentate în figura 4.1, substituția materialului CuCrO_2 ($0.01 \leq x \leq 0.03$) cu ioni de Ni^{2+} nu se poate realiza datorită faptului că în structură este prezent Cu_2O nelegat pentru toate cele 3 valori ale concentrației de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Apariția impurității de Cu_2O se datorează faptului că, nu se pot forma specii stabile de $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ și $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [139], s-au substituția cu Ni^{2+} induce defecte în structura delafossitică și anume vacanțe de Cu, astfel apărând un exces de Cu_2O [82].

Excesul precursorului de Cu_2O pus în evidență de rezultatele de difracție de raze X prezentate mai sus, a determinat reducerea cantității de Cu_2O

94 Sinteza hidrotermală și caracterizarea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) - IV

în seria a II-a, astfel folosindu-se un raport molar a precursorilor de 0.8 : 2. Condițiile experimentale sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Condițiile experimentale folosite pentru seria II

Precursor			Condiții de proces				XRD
Cu_2O (mmol)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (mmol)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (mmol)	T (°C)	t (h)	Grad (%)	Mol. M	
0.8	1.99	0.01	250	60	70	2.5	CuCrO₂,Ni în soluție CuCrO₂,Ni în soluție CuCrO₂,Ni în soluție
0.8	1.98	0.02	250	60	70	2.5	
0.8	1.97	0.03	250	60	70	2.5	

Din spectrele de difracție de raze X ale materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$) se poate observa că nu există impurități de Cu_2O sau CuO așa cum au existat în seria I, astfel fiind prezentă doar faza 3R - CuCrO_2 . Luând în considerare peak-ul cu intensitatea cea mai mare (0 1 2) se poate observa că nu există nici o deplasare între peak-urile celor trei concentrații de nichel ($0.01 \leq x \leq 0.03$). Această deplasare ar trebuie să fie vizibilă datorită diferenței de raze ionice care duce la distorsionarea rețelei, astfel raza ionică a Cr^{3+} este de 0.63 Å iar a Ni^{2+} este de 0.69 Å [197]. După terminarea timpului de autoclavare, soluția din interiorul autoclavei a fost recuperată, filtrată și uscată la temperatura de 80 °C. În urma difracției de raze X s-a constatat că pe lângă mineralizatorul NaOH în soluție mai există și $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ceea ce denotă faptul ca materialul $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se află în soluție. Un alt motiv este culoarea verde a soluției, culoare caracteristică pentru Ni^{2+} . Din această cauză s-a ajuns la concluzia că substituția la temperatura de 250 °C utilizând ca material de substituție $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nu este posibilă.

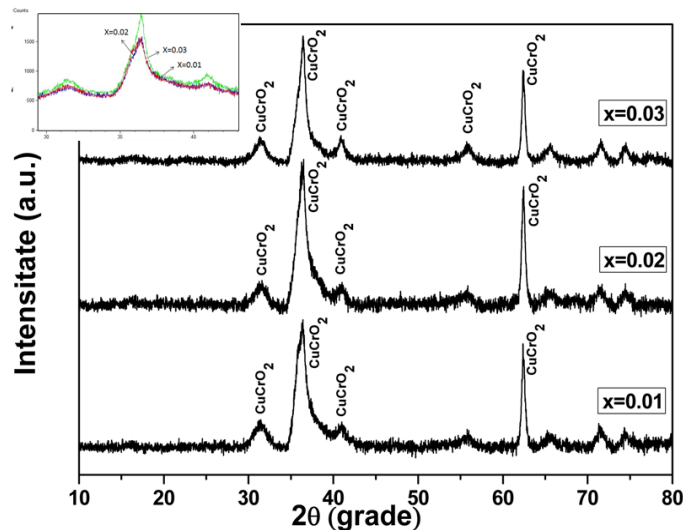


Figura 4.2. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$) folosind precursor de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, rația 0.8 mmol : 2 mmol

În seria III am utilizat ca material de substituție $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, datorită solubilității mult mai mare pe care o are față de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Condițiile experimentale sunt prezentate în tabelul 4.4. Din spectrele de difracție de raze X prezentate în figura 4.3 se poate observa că și în aceste condiții experimentale nu există Cu_2O , spectrele de difracție fiind identice ca și spectrele de difracție din seria II. Luând în considerare peak-ul cu intensitatea cea mai mare (0 1 2) se poate observa că nu există nici o deplasare între peak-urile celor trei concentrații de nichel ($0.02 \leq x \leq 0.05$).

Tabelul 4.4. Condițiile experimentale folosite pentru seria III

Precursor			Condiții de proces				XRD
Cu_2O (mmol)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (mmol)	NiCl_2 (mmol)	T (°C)	t (h)	Grad (%)	Mol. M	
0.8	1.99	0.02	250	60	70	2.5	CuCrO ₂ ,Ni în soluție CuCrO ₂ ,Ni în soluție CuCrO ₂ ,Ni în soluție
0.8	1.96	0.04	250	60	70	2.5	
0.8	1.95	0.05	250	60	70	2.5	

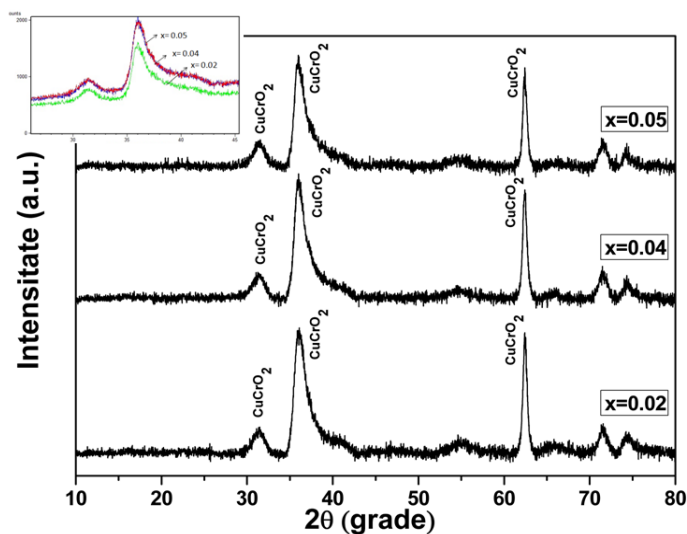


Figura 4.3. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.05$) folosind precursor de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rația 1 mmol : 2 mmol

În ultima serie (seria IV), am utilizat o temperatură de lucru de 420 °C și o presiune de 1300 bar. Dacă în primele trei serii (I, II, III) s-a folosit ca mineralizator NaOH pentru controlul pH-ului și a solubilității cuprului [149], în acest caz acesta nu mai este prezent deoarece la temperaturi mari într-un mediu bazic ($\text{pH} > 7$) Cu^+ se reduce formând Cu metalic [202]. Obținerea fazei pure a compusului CuCrO_2 prin metoda hidrotermală la temperatura de 420 °C și o presiune de 1300 bar a fost descrisă mai pe larg în capitolul 3. Pentru obținerea materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.04$) prin metoda hidrotermală la temperatura de 420 °C și o presiunea de

1300 bar s-a utilizat ca precursori Cu_2O , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ și ($0 \leq x \leq 0.04$ mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

În condiții hidrotermale ionii de Cr^{3+} substituiți cu ioni de Ni^{2+} implică parțial oxidarea ionilor de Cu^+ în Cu^{2+} , pentru a compensa sarcinile electrice, astfel că, în raportul atomic produs $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ va fi egal cu 1. Existența Cu^{2+} în structura compusului $\text{CuNi}_{0.06}\text{Cr}_{0.94}\text{O}_2$ a fost dovedit de S. Y. Zheng și coautorii prin analiza XPS [197]. Ionii de Cu^+ pot fi oxidați în ioni de Cu^{2+} datorită oxigenului dizolvat în soluția de electrolit și ce-a existentă în aer, deasupra lichidului.

Identificarea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 420 °C și o presiune de 1300 bar a fost determinată cu ajutorul difracției de raze X prezentată în figura 4.4.

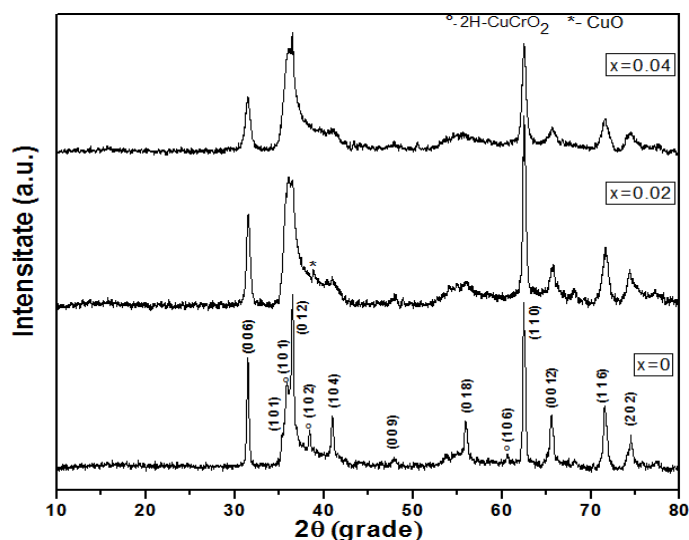


Figura 4.4. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.04$

Din spectrele de difracție de raze X se poate observa faza 3R - CuCrO_2 cu structură romboedrală aparținând spectrului indexat în baza de date JCPDS Nr. 00-039-0247 și o mică cantitate de 2H - CuCrO_2 aparținând spectrului indexat în baza de date JCPDS Nr. 01-089-0540, pentru proba nesubstituită. În cazul în care are loc creșterea concentrației de Ni^{2+} se observă o scădere a intensității peak-ului (0 0 6), iar pentru valoarea concentrației ($x = 0.02$) de nichel, se observă o scădere a fazei 2H - CuCrO_2 , astfel pentru $x = 0.04$ faza dispare complet. În spectrele de difracție de raze X pentru probele substituite cu Ni^{2+} nu se observă o altă fază secundară de NiO , sau o altă fază care să conțină Ni, care implică încorporarea acestui metal în structura compusului CuCrO_2 . De asemenea au fost calculate dimensiunile cristalitelor folosind ecuația lui Sherrer [144], de unde reiese faptul că dimensiunea cristalitelor scade cu creșterea conținutului de Ni^{2+} de la aproximativ 90 nm pentru $x = 0$ la 50 nm pentru $x = 0.04$. Deoarece în cazul în care $x = 0.02$, un peak corespunzător fazei CuO este prezent, în următoarele analize va fi luat în considerare doar compusul $x = 0.04$.

Dacă pulberea obținută hidrotermal conține alt compus în afară de $\text{CuCr}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_2$, care datorită structurii sale amorfe sau datorită cantității mici nu este observabilă în spectrul de difracție de raze X, În aceste condiții,

prin încălzirea probei la temperatura de 1000 °C, s-ar obține un nou compus prezentând o valoare nouă a deplasării liniilor față de compusul obținut hidrotermal. Acest fenomen ar fi observabil în spectrul de difracție de raze X prezentate în figura 4.5. Pulberea obținută hidrotermal a fost plasată într-un tub din sticlă de cuarț care a fost vidat, închis etanș și încălzit la temperatura de 1000°C timp de 15 h. Răcirea s-a făcut natural o dată cu cuptorul. În figura 4.5. se poate observa spectrul de difracție de raze X a materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ pentru $x = 0$ și $x = 0.04$, calcinat la 1000 °C. După calcinare se observă foarte clar deplasarea dată de diferența dintre razele ionice ale Cr^{3+} (0.63 Å) și Ni^{2+} (0.69 Å) [198], care duce la o distorsionare a rețelei structurii CuCrO_2 . Aceași deplasare a fost observată de către H.F. Jiang și coautorii [193] pentru doparea materialului CuAlO_2 cu ioni de Mg^{+2} , unde raza ionică a Mg^{+2} este mult mai mare decât Al^{+3} .

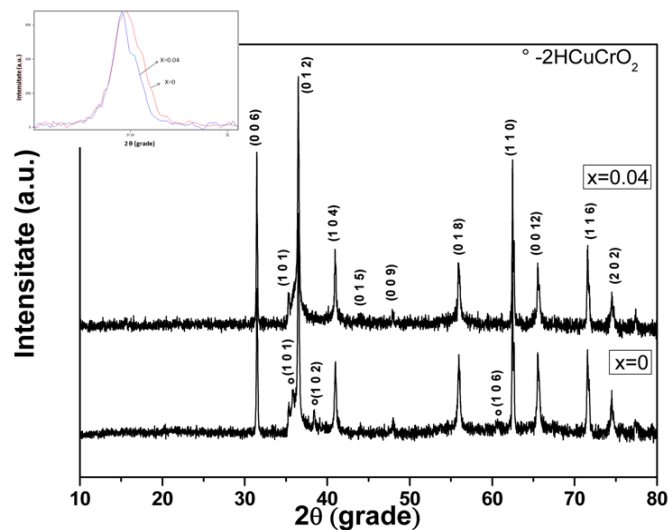


Figure 4.5. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ calcinat la 1000 °C în vid: a) $x = 0$, b) $x = 0.04$

După cum se poate observa în figura 4.6. valoarea deplasării liniei (0 0 6), compusului $\text{CuCr}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_2$ obținut hidrotermal și compusul obținut după tratamentul termic la 1000 °C, este foarte mică ceea ce denotă faptul ca Ni^{2+} este introdus în structura cristalină a compusului CuCrO_2 prin sinteza hidrotermală.

Valoarea deplasării peak-ului (0 0 6) crește cu creșterea conținutului de Ni^{2+} , de la $2\theta = 31.479^\circ$ ($x = 0$) la $2\theta = 31.452^\circ$ ($x = 0.04$) pentru proba nedopată și $2\theta = 31.479^\circ$ ($x = 0$) la $2\theta = 31.454^\circ$ ($x = 0.04$) pentru proba supusă tratamentului termic la 1000 °C.

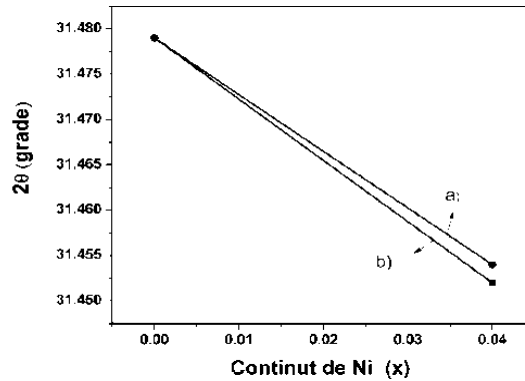
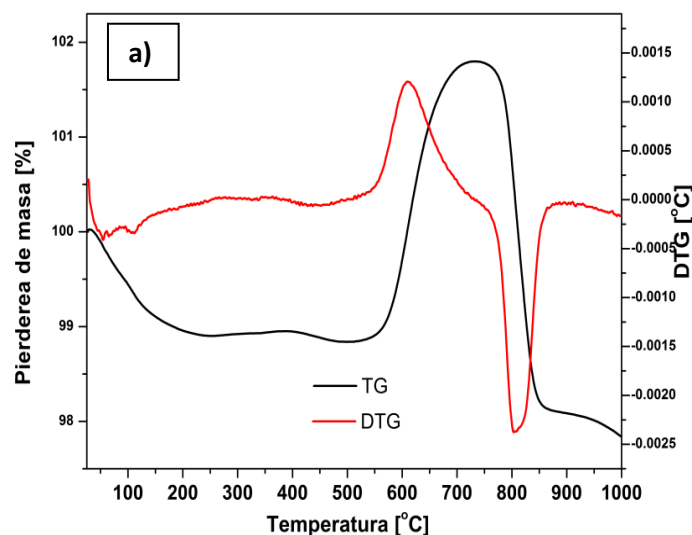


Figure 4.6. Deplasarea peak-ului (0 0 6) în funcție de $0 \leq x \leq 0.04$: a) calcinat la 1000 °C, b) necalcinat

Curbele termogravimetrice TG/DTG pentru materialul CuCrO_2 ne substituitt cu ioni de Ni^{2+} sunt prezentate în figura 4.7 a și b, iar intervalul de temperatură în care au fost realizate este cuprins între 25 – 1000 °C. Analiza termogravimetrică a fost realizată pentru a se putea determina stabilitatea termică în aer a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.04$), obținut la temperatura de 420 °C și o presiune de 1300 bar.

Din curba TG atât pentru material nesubstituitt cât și pentru materialul substituitt cu ioni de Ni^{2+} se observă trei intervale de temperatură în care are loc pierderea de masă.

În cazul compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.04$), primul domeniu cuprins între intervalul (25 – 500 °C) pentru $x = 0$ și (25 – 550 °C) pentru $x = 0.04$, este însoțit de reacțiile termice ale fazei intermediare amorphe descoperită în timpul sintezei hidrotermale.



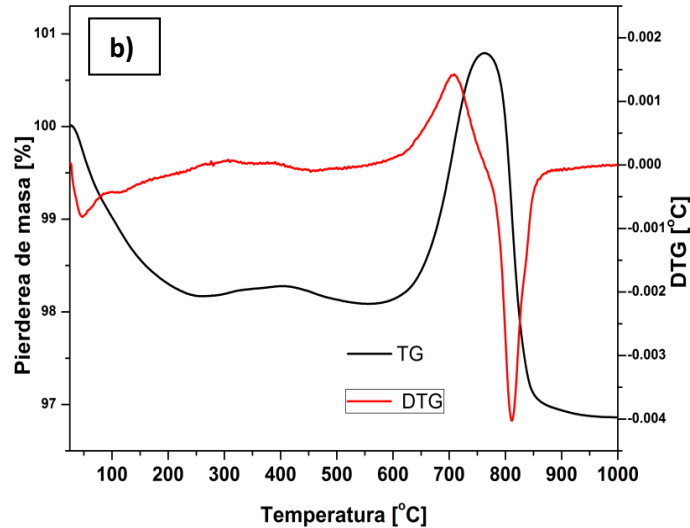
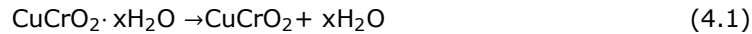
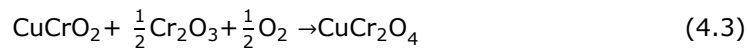


Figure 4.7. Curbele TG si DTG ale materialului CuCrO_2 obținut la 420 °C, timp 60 h, presiune 1300 bar a) $x = 0$, b) $x = 0.04$.

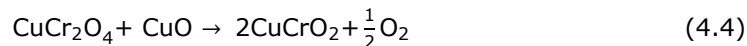
Între temperatura de (25 - 300 °C), are loc o reacție endotermă datorate pierderii de apă din material conform reacției 4.1. Pierdere de masă este de 1.12 % pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$) și 1.84 % pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$). Tot în acest interval are loc formarea slabă a compusului Cr_2O_3 din descompunerea parțială a Cr_5O_{12} , conform reacției 4.2 [175].



Între intervalul de (500 - 850 °C) pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$) și (550 - 850 °C) pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$) are loc o reacție exotermă prin destabilizarea fazei delafossitice nanocristalină și formarea compusului CuCr_2O_4 cu structură spinelică, conform reacției 4.3. [176]. Creșterea de masă este de 2.95 % pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$) și 2.71 % pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$).



Astfel peste temperatura de 850 °C are loc o reacție endotermă prin recristalizarea structurii delafossitice având dimensiune micrometrică între temperatura de 800 - 1000 °C, conform reacției 4.4. Pierdere de masă este de 3.96 % pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$) și 3.93 % pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$).



După cum se poate observă din curbele termogravimetrice TG/DTG, stabilitatea termică a compusului CuCrO_2 substituit cu ioni de Ni^{2+} crește cu aproximativ 50 °C. Conform literaturii de specialitate această creștere a stabilității datorate concentrației de nichel nu a mai fost justificată de nimeni în cazul structurii

delafossit. În cazul materialului TiO_2 dopat cu ceriu s-a obținut aceeași creștere a stabilității materialului datorate dopantului, această creștere a stabilității a fost pusă în seama distorsionării rețelei [203]. Distorsionarea rețelei în cazul compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$) a fost dovedită și prin difracție de raze X.

4.3. Studiul morfologiei compusului

În figura 4.8. a, b și c, sunt prezentate imaginile SEM a materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 420°C , timp de autoclavare de 60 h și presiunea de 1300 bar. Acestea evidențiază dimensiunile nanometrice ale tuturor probelor compusului cristalin $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.04$) obținut prin metoda hidrotermală. Se observa de asemenea că nanoparticulele de $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.04$) au o formă aglomerată ceea ce este foarte greu să se stabilească cu exactitate dimensiunea cristalitelor.

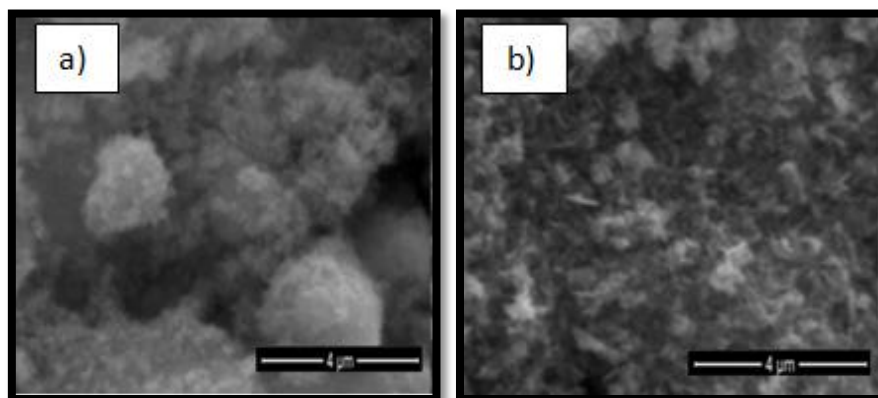


Figure 4.8. Imaginile SEM pentru materialul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$:a) $x = 0$, b) $x = 0.04$

Omogenitatea compusului $\text{CuCr}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_2$ a fost verificată utilizând o altă metodă complementară, din acest motiv, s-a realizat mapa EDX în locuri diferite, colectate la o mărire de 1000 X și 5000 X. Mapa EDX pentru o mărire de 1000 X este prezentată în figura 4.8. Această mapă EDX confirmă faptul că în probă există dispersii omogene a elementelor, acestea susținând rezultatele obținute din spectrele de difracție de raze X. Analiza semicantitativă EDX pentru proba $\text{CuCr}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_2$ confirmă compoziția aproape stoechiometrică. Analiza semicantitativă EDX este prezentată în figura 4.9. Prezența nichelului în compus a fost evidențiată printr-un singur peak, având nivelul energetic K situat la 7,5 keV.

Pentru a avea o confirmare a faptului că, dimensiunile cristalitelor compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) sunt în domeniul de valori nanometric s-a realizat caracterizarea lui prin microscopie de forță atomică (AFM), metoda utilizată curent pentru caracterizarea structurală a materialelor de dimensiuni nanometrice [204]. Prin studiul topografiei suprafețelor nanocristalelor obținem informații importante referitoare la topografia suprafeței și de asemenea, permite determinarea dimensiunii particulelor. Morfologia suprafețelor nanocristalelor de

CuCrO₂ substituite cu ioni de Ni²⁺, a fost investigată cu ajutorul microscopului de forță atomică de tipul Nanosurf® EasyScan2 Advanced Research

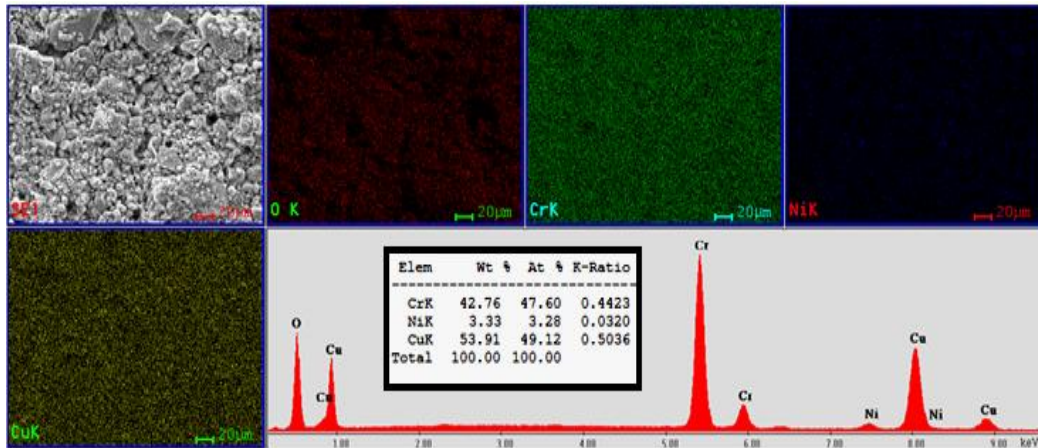


Figura 4.9. Mapa elementelor O, Cr, Ni și Cu, a compusului CuCr_{1-x}Ni_xO₂ (x = 0.04). În interior este inserată analiza semicantitativă EDX

Măsurătorile au fost realizate în modul non-contact, iar suprafața de scanare a fost de 1 μm x 1 μm. Rezultatele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului NanoSurf EaszScan2. Morfologia suprafeței nanocristalelor de CuCr_{1-x}Ni_xO₂ (x = 0.04), scanată cu ajutorul microscopului de forță atomică este prezentată în figura 4.10.

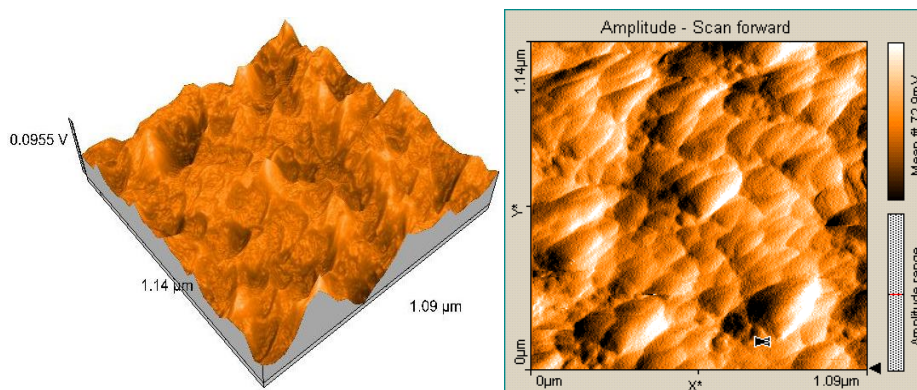


Figura 4.10. Reprezentarea tridimensională a suprafeței nanocristalelor de CuCr_{1-x}Ni_xO₂ (x = 0,04)

Imaginea AFM prezentată în figura 4.10 pentru compusul CuCr_{1-x}Ni_xO₂ (x = 0.04) evidențiază o morfologie neregulată a suprafeței, astfel morfologia nanoparticulelor fiind în concordanță cu morfologia stabilită prin microscopie electronică de baleiaj.

Dimensiunea particulelor în cazul compusului CuCr_{1-x}Ni_xO₂ (x = 0.04) (figura 4.10 b) are loc creșterea dimensiunii particulelor având valori cuprinse între

102 Sinteza hidrotermală și caracterizarea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) - IV

51 - 59 nm. Rugozitatea medie are valoarea $S_a = 13$ nm, iar rugozitatea pătratică medie are valoarea $S_q = 17$ nm. Se observă faptul că dimensiunea particulelor crește cu creșterea conținutului de Ni^{2+} , iar rugozitatea medie și rugozitatea pătratică medie scad cu creșterea concentrației de nichel, respectiv creșterea dimensiunii particulelor. Valorile obținute sunt în concordanță cu valorile obținute în literatura de specialitate [205]. Datele obținute în urma măsurătorilor AFM sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Valoarea datelor experimentale AFM ale compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$)

Material	Rugozitate [nm]		Dimensiune particule [nm]
	S_a	S_q	
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0.04$)	13	17	51 - 59

4.4. Studiul proprietăților optice

Spectrele de absorbantă pentru compusul nanocristalin CuCrO_2 substituit cu ioni de Ni^{2+} s-au obținut prin convertirea spectrelor de reflectanță difuză, cu ajutorul relației Kubelka-Munk [178, 179]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.5)$$

unde R este reflectanța.

Spectrele de reflectanță difuză au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului UV-VIS-NIR dotat cu o sferă integratoare ce permite înregistrarea acestora pentru materialele solide sub formă de pudră. Apoi, aceste spectre a fost convertite în spectrele de absorbantă cu ajutorul ecuației 4.5. de către softul aparatului.

În figura 4.11.a, este prezentat spectrul de reflectanță difuză obținut pentru compusul nanocristalin CuCrO_2 nesubstituit și substituit cu ioni de Ni^{2+} . În cazul compusului CuCrO_2 , factorul de transmisie optică, având o lungime de unda mică, poate fi limitat de absorbția ionilor de Cr^{+3} (ioni coordonați tetraedric), astfel încât energia necesară pentru a excita un electron de pe stratul inferior pe stratul superior poate fi egală cu cea a unui foton în spectrul vizibil. Prin urmare în cazul materialelor de tranziție banda interzisă poate fi influențată în mare măsură și de tranziția d - d [181].

După cum se poate observa din figura 4.11 a, reflectanța în spectrul vizibil scade cu creșterea conținutului de Ni^{2+} de la 22 % pentru $x = 0$ la 17 % pentru $x = 0.04$. Această scădere a reflectanței poate fi atribuită creșterii împrăștierii fotonilor prin limitele graunților, sau poate fi din cauza concentrației mari de dopant [94, 199].

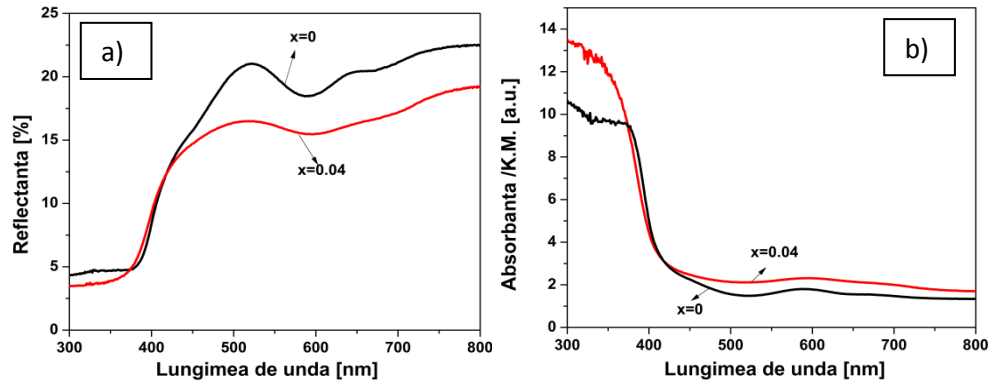


Figura 4.11. Spectrul de :a) reflectanță difuză, b) absorbție, pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.04$) nanocristalin obținut la 420°C , timp 60h, presiune 1300 bar

În figura 4.12. este reprezentată banda interzisă a materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$), nanocristalin obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 420°C , timp 60 h și presiunea de 1300 bar. Din spectrul de absorbție care corespunde excitației de electroni de pe banda de valență la banda de conducție, poate fi folosită pentru a determina valoarea benzii interzise.

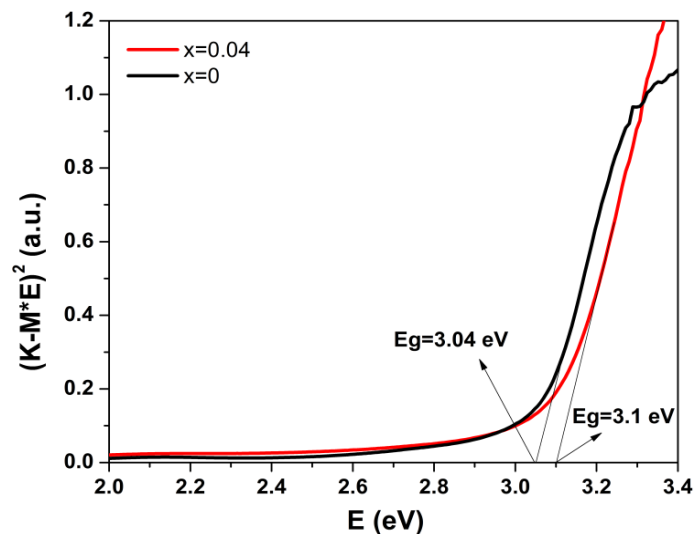


Figura 4.12. Banda interzisă a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0$ și $x=0.04$) nanocristalin obținut la 420°C , timp 60h, presiune 1300 bar

Relația dintre coeficientul de absorbție și energia fonică ($h\nu$) este descrisă de formula:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4.6)$$

unde: A - constantă, E_g - banda interzisă, $h\nu$ - energia fotonilor, α - coeficient de absorbție. Valoarea lui „ n ” poate fi ($n = 2$) pentru banda interzisă directă și ($n = 1/2$) pentru banda interzisă indirectă.

104 Sinteza hidrotermală și caracterizarea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) - IV

Absorbția optică a materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) crește peste 400 nm astfel evoluția liniară $(KM \cdot E)^n$ în domeniu vizibil fiind de 3.05 - 3.20 eV pentru $n = 2$, astfel evidențiind o tranziție directă de electroni. În cazul materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ banda interzisă directă crește cu creșterea concentrației de Ni^{2+} , de la $E_g = 3.04$ eV ($x = 0$) la $E_g = 3.1$ eV ($x = 0.04$) [206].

Pentru a pune în evidență și a confirma rezultatele obținute din analizele efectuate anterior, difracția de raze X și spectroscopia cu energie dispersivă de raze X, am efectuat analiza nanocristalelor obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR). Spectrele FT-IR au fost obținute prin metoda de lucru în pastilă, utilizând bromură de potasiu (KBr). Spectrele FT-IR au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

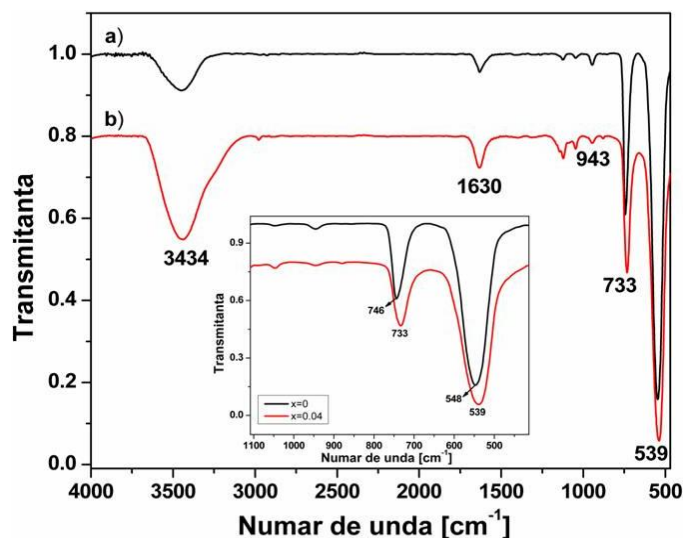


Figura 4.13. Spectrul FT-IR a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.04$. În interior este inserat spectru FT-IR doar pe zona $900 - 500 \text{ cm}^{-1}$

Spectrul FT-IR al compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.04$) nanocristalin obținut la temperatura de $420 \text{ }^\circ\text{C}$, timp 60 h, presiune 1300 bar prin metoda hidrotermală este prezentat în figura 4.13. Peak-urile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (O - H) legate chimic și, respectiv vibrațiilor de deformare ale moleculei de apă $\delta(\text{H}_2\text{O})$ sunt situate la 1633 și respectiv, 3435 cm^{-1} [167]. Atât în cazul probei nesubstituite cât și în cazul probei substituite cu ioni de Ni^{2+} , se poate observa banda caracteristică legăturii $\text{Cr}^{\text{VI}} - \text{O}$, localizată la 943 cm^{-1} [168].

Peak-ul atribuit vibrațiilor de întindere a legăturii $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{O}$ din poziția octaedrică se regăsește la valoarea de 548 cm^{-1} în cazul materialului nesubstituit și la valoarea de 539 cm^{-1} , pentru materialul substituit cu ioni de Ni^{2+} . Peak-urile atribuite vibrațiilor de deformare a legăturii O - Cr - O în pozițiile octaedrice sunt situate la 746 cm^{-1} în cazul materialului nesubstituit și la valoarea de 733 cm^{-1} , pentru materialul substituit cu ioni de Ni^{2+} [168 - 170].

Odată cu creșterea conținutului de Ni^{2+} se observă o deplasare a peak-urilor caracteristice vibrațiilor de întindere $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{O}$ și de deformare a legăturii O - Cr - O, în pozițiile octaedrice. Conform literaturii de specialitate această delapăsare a peak-

urilor a mai fost observată și de către L. K. Bagal și coautorii (2012), în cazul dopării compusului SnO_2 cu nichel și ceriu [207]

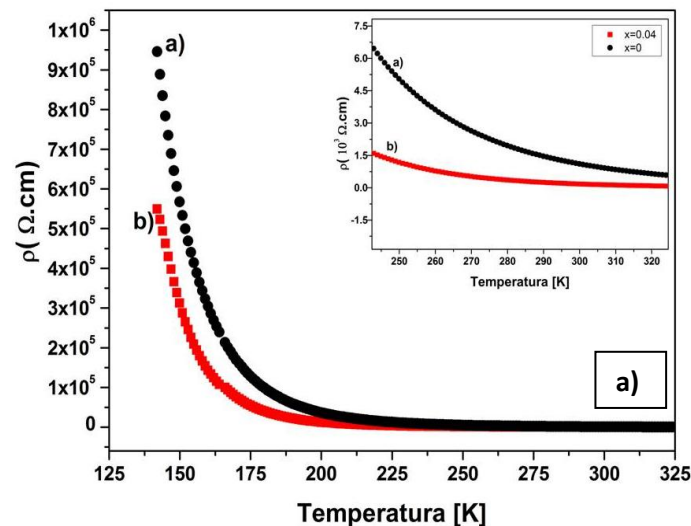
Se poate observa o lărgire a peak-ului situat la 539 cm^{-1} pentru cazul materialului nesubstituit față de materialul substituit. Această lărgire se datorează prezenței dopantului în rețeaua cristalină a materialului obținut.

4.5. Studiul proprietăților electrice

Una dintre proprietățile de bază ale compușilor studiați, ca de altfel a multora dintre compușii oxidici cristalini, în speță cea de conversie a căldurii în electricitate, s-a dovedit a fi mult mai bună decât cea a materialelor semimetalice. În acest context materialele oxidice cu structură delafossitică sunt interesante din punct de vedere al proprietăților electrice și de aceea este necesar să se obțină o densitate foarte bună a acestora.

Pentru realizarea măsurătorilor electrice ale compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.04$) s-au realizat bare dreptunghiulare ale căror dimensiuni sunt de $12 \times 2 \times 2 \text{ mm}$. Barele au fost sinterizate la temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 15 h , această temperatură s-a ales datorită analizei termogravimetrice și a stabilității termice a compusului prezentate mai sus. Contactele au fost realizate cu ajutorul pastei de argint, pentru a obține un contact ohmic bun. Măsurătorile au fost efectuate între temperatura de $150 - 320 \text{ K}$ cu ajutorul aparatului PPMS.

Conform figurii 4.14. a, rezistivitatea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.04$) scade cu creșterea temperaturii ceea ce denotă un caracter de semiconductor de la $\rho = 5.33 \cdot 10^5 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ până la $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ pentru $x = 0$ și $\rho = 2.87 \cdot 10^5 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ până la $\rho = 0.16 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ pentru $x = 0.04$.



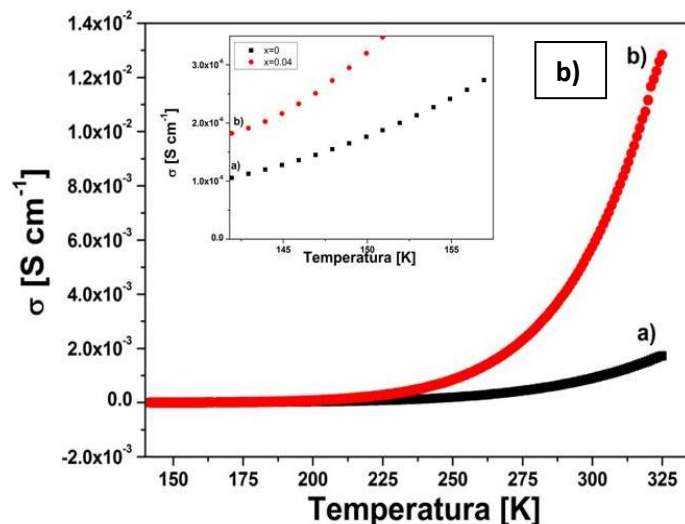


Figura 4.14. a) Rezistivitatea ρ (T), b) Conductivitatea σ (T) a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.04$)

Rezultatele măsurătorilor de rezistivitate sunt în concordanță cu măsurătorile obținute de către Maignan A. și coautorii în cazul compusului CuCrO_2 dopat cu Mg^{2+} [208]. Sub temperatura de 150 K, rezistivitatea materialului atât nesubstituit cât și substituit crește peste valoarea de eroare a aparatului. Utilizând relația $\sigma = 1/\rho$ [209] se obține conductivitatea electrică a materialului figura 4.14. b. Conductivitatea electrică crește cu creșterea concentrației de Ni^{2+} de la valoarea de $\sigma = 9.2 \cdot 10^{-4}$ [S cm⁻¹] pentru ($x = 0$) la valoarea de $\sigma = 5.9 \cdot 10^{-3}$ [S cm⁻¹] pentru ($x = 0.04$).

Conductivitatea de tip - p a golurilor în compusul CuCrO_2 este determinată de mișcarea golurilor între orbitalilor „ d^{10} ” în Cu^{1+} ($3d_9 4s_1$) și „ d^9 ” Cu^{2+} ($3d_9$) [9]. Defectele chimice joacă un rol foarte important în structura delafossitică de tipul ABO_2 determinând creșterea conductivității electrice de tip - p [67] și de aceea deficitul de metal (sau excesul de oxigen), aflat în interiorul structurii cristaline a materialului poate spori conductivitatea electrică de tip - p . Pe lângă aceasta în interiorul structurii compuşilor de tip ABO_2 proprietățile electrice sunt reglementate și de amestecul dintre $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ [210, 211].

În cazul unor compuși cum ar fi $\text{CuFeO}_{2-\delta}$ sau $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ acest amestec de $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$, este de asemenea controlat atât de valoarea oxigenului non stoichiometric (δ), cum ar fi $(\text{Cu}_{1-x\delta}^{\text{I}}\text{Cu}_{x\delta}^{\text{II}})\text{FeO}_{2+\delta}$ [189], cât și a dopajului stoichiometric (x) în poziția Fe, cum ar fi $(\text{Cu}_{1-x}^{\text{I}}\text{Cu}_x^{\text{II}})(\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}\text{Mg}_x^{\text{II}})\text{O}_2$ [212].

Această compensare de sarcină a mai fost studiată și pentru compusul CuCrO_2 dopat cu Mg [13]. Pe lângă aceasta, conform literaturii de specialitate unii autori consideră ca transportul conductivității de tip - p este dat și de amestecul dintre $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ conform relației $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}_{1-2x}^{3+}\text{Cr}_x^{4+}\text{Mg}_x^{2+}\text{O}_2$, datorat tot compensării de sarcină electrică [14]. A. Magnain și coautorii consideră faptul că amestecul dintre $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ este mai degrabă responsabil pentru conductivitatea electrică decât amestecul dintre $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ datorită magnetorezistenței negative observate în probe.

Utilizând relația lui Arrhenius se obține valoarea energiei de activare E_a .

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad [190, 191], \quad (4.7)$$

unde:

- σ - conductivitatea
- E_a - energia de activare
- k_B - constanta Boltzmann
- T - temperatura
- A - constantă

Valoarea energiei de activare E_a prezentată în figura 4.15 se obține din plotarea relației lui Arrhenius prin curba liniară $\log(\sigma)$ funcție de $1/T$, între temperatura de 150 – 320 K. Valoarea energiei de activare pentru materialul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ este $E_a = 187$ meV pentru ($x = 0$) și $E_a = 159$ meV pentru ($x = 0.04$)

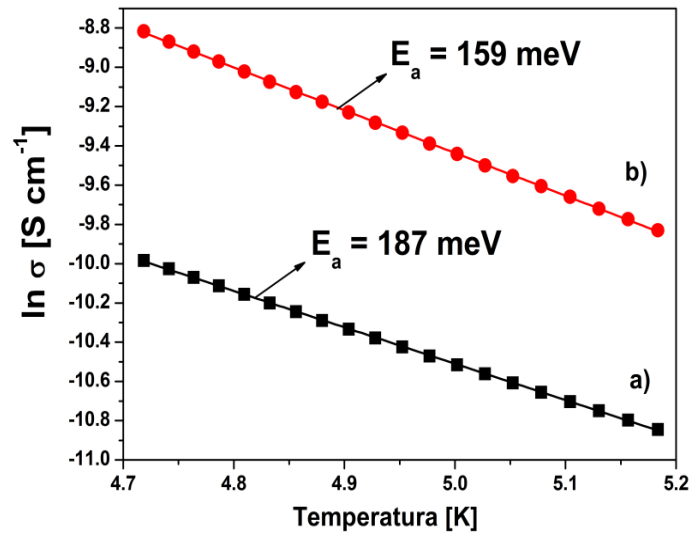


Figura 4.15. Energii de activare (E_a) a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.04$

Valorile datelor experimentale, electrice și optice, pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.04$) obținut la temperatura de 420 °C, presiune 1300 bar sunt redactate în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. Valoarea datelor experimentale electrice și optice ale compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.04$)

Material	Proprietăți electrice				Proprietăți optice	
	Rezistivitate [kΩ·cm]		Conductivitate [S/cm ⁻¹]		E_a [meV]	E_g [eV]
	150K	300K	150K	300K		
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0$)	533	1	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-4}$	187	3.04
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0.04$)	287	0.16	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	159	3.1

4.6. Concluzii

În urma caracterizării compusului CuCrO_2 nesubstituit și substituit cu ioni de Ni^{2+} obținut la temperatura de 420 °C și presiunea de 1300 bar prin metoda hidrotermală am constatat:

- Spectrele de difracție de raze X au arătat următoarele:
 - la temperaturi mai mici de 250 °C și presiuni sub 100 bar substituția materialului CuCrO_2 cu ioni de Ni^{2+} nu a fost posibilă deoarece în unele cazuri au existat apariții ale impurităților de Cu_2O , iar în unele cazuri ioni de Ni^{2+} s-au aflat în soluție într-un amestec cu mineralizatorul de NaOH lucru dovedit după efectuarea difracției de raze X.
 - la temperatura de 420 °C și presiunea de 1300 bar, se poate observa că datorită creșterii conținutului de Ni^{2+} poziția peak-ului (0 0 6) se modifică având o deplasare datorată distorsionării rețelei, datorită diferențelor de raze ionice dintre ioni de Ni^{2+} și ioni de Cr^{3+} ,
 - în cazul fazei pure spectrele de difracție de raze X au pus în evidență o singură fază cristalină, faza delafossitică 3R - CuCrO_2 , și câteva peak-uri de la faza 2H - CuCrO_2 .
- Microscopia electronică de baleiaj a evidențiat că:
 - compușii obținuți au o formă nanometrică, iar dimensiunea și morfologia lor sunt dificil de determinat datorită aglomerării acestora.;
 - măsurătorile EDX au confirmat puritatea materialelor obținute.
- Rezultatele obținute din analizele de microscopie de forță atomică au pus în evidență următoarele aspecte:
 - dimensiunea cristalitelor este de ordinul nanometrilor, confirmând astfel rezultatele obținute prin difracție de raze X și microscopie electronică de baleiaj;
 - rugozitatea medie și rugozitatea pătratică medie cresc în funcție de dimensiunea cristalitelor și a concentrației ionilor de Ni^{2+} .
- Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier a arătat că:
 - banda atribuiă vibrațiilor de deformare a legăturii $\text{Cr}^{\text{VI}} - \text{O}$ se regăsește la aceeași valoare, 943 cm^{-1} , pentru toate probele
 - banda atribuiă vibrațiilor de deformare a legăturii $\text{Cr} - \text{O}$ din pozițiile octaedrice se regăsește la valoarea de, 548 cm^{-1} , pentru proba nesubstituită și 539 cm^{-1} , pentru proba substituită cu ioni de Ni^{2+}
 - banda atribuiă vibrațiilor de deformare a legăturii $\text{O} - \text{Cr} - \text{O}$ în pozițiile octaedrice sunt situate la valoare, 746 cm^{-1} , pentru proba nesubstituită și 733 cm^{-1} , pentru proba substituită cu ioni de Ni^{2+}
 - banda atribuiă modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor de deformare ale moleculei de apă, sunt situate la valori diferite, dar apropiate.
- Analiza prin spectroscopie UV-VIS-NIR a arătat că:
 - compusul CuCrO_2 nesubstituit și substituit cu ioni de Ni^{2+} prezintă un maxim de absorbție la 400 nm;
 - banda interzisă crește cu creșterea conținutului de Ni^{2+} de la valoarea de 3.04 eV pentru ($x = 0$) la 3.1 eV pentru $x = 0.04$

Măsurătorile proprietăților electrice a arătat că:

- rezistivitatea compusului scade cu creșterea temperaturii de la $\rho = 5.33 \cdot 10^5$ [Ω cm] până la $\rho = 1 \cdot 10^3$ [Ω cm] pentru $x = 0$ și $\rho = 2.87 \cdot 10^5$ [Ω cm] până la $\rho = 0.16 \cdot 10^3$ [Ω cm] pentru $x = 0.04$.
- conductivitatea electrică crește cu creșterea concentrației de Ni^{2+} de la $\sigma = 9.2 \cdot 10^{-4}$ [S cm^{-1}] pentru ($x = 0$) până la $\sigma = 5.9 \cdot 10^{-3}$ [S cm^{-1}] pentru ($x = 0.04$)
- valoarea energiei de activare pentru materialul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ este $E_a = 187$ meV pentru ($x = 0$) și $E_a = 159$ meV pentru ($x = 0.04$).

CAPITOLUL V

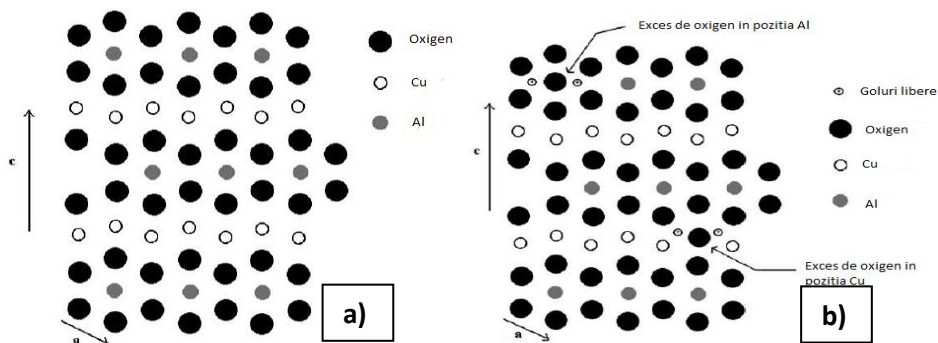
SINTEZA HIDROTERMALĂ ȘI CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A CLASEI DE MATERIAL DE TIPUL $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

5.1. Introducere

Substituția materialelor oxidice cu structură delafossitică sub forma ABO_2 $\text{CuM}_{1-x}^{\text{III}}\text{N}_x^{\text{II}}\text{O}_2$ și $\text{CuM}_{1-x}^{\text{III}}\text{N}_x^{\text{III}}\text{O}_2$, unde M^{III} este cation trivalent cum ar fi Al^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , etc, este un proces deosebit de important pentru tehnologiile din domeniul optoelectronicii datorită potențialului uriaș pe care îl oferă în fabricarea dispozitivelor electronice și optoelectronice transparente [29, 213].

În acest capitol am urmărit, pe lângă substituția compusului CuCrO_2 cu ioni de Co^{2+} , și posibilitatea obținerii nanocristalelor de $\text{CuCrO}_{2+\delta}$ cu un exces mare de oxigen ($\delta = 0.4$)

Defectele chimice joacă un rol foarte important în creșterea conductivității electrice de tip - *p* a materialelor cu structură delafossitică de tipul ABO_2 . Deficitul de metal (sau oxigenul interstițial) din structura cristalină, poate spori conductivitatea electrică de tip - *p*. A. N. Bonerjee. și coautorii au arătat schematic (figura 5.1 a, b, c) structura stoichiometrică a compusului CuAlO_2 cât și structura non stoichiometrică a compusului dată atât de excesul atomilor de oxigen aflați în structura cristalină (pozițiile A sau B) cât și interstițial. În cazul compusului stoichiometric CuAlO_2 ioni de Cu sunt liniar coordonați de atomi de oxigen O - Cu - O, iar ioni de AlO_6 se află în poziția octaedrală (incojurați de 6 atomi de oxigen). În cazul compusului non-stoichiometric excesul datorat atomilor de oxigen poate fi substituit în nodurile rețelei. De altfel excesul de oxigen aflat în poziția interstițială poate acapara electroni, lăsând în urmă poziția goală în banda de valență, care acționează ca și gol [214]. Acest comportament al non-stoichiometriei oxigenului se aplică și în cazul compusului CuCrO_2 .



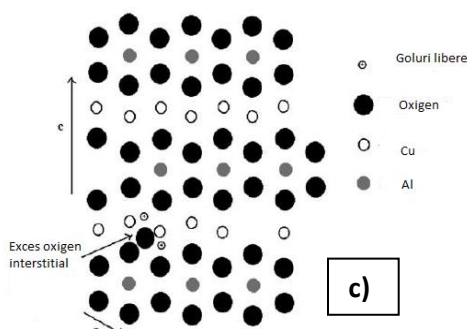


Figura 5.1. a) Compusul CuAlO_2 stoichiometric, b) Non-stoichiometria compusului CuAlO_{2+x} , datorat oxigenului din structură, c) Non-stoichiometria compusului CuAlO_{2+x} , datorat oxigenului interstitial [218]

5.2. Studiul proprietăților structurale

Pentru substituția compusului CuCrO_2 cu ioni de Co^{2+} s-a utilizat un amestec stoichiometric de 1 mmol Cu_2O , $(2-x)$ mmol $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $x = (0 - 0.6)$ mmol $\text{Co}(\text{OH})_2$, iar ca agent de precipitare s-a utilizat NaOH în concentrație de 1 M. Precursorii au fost introduși într-o autoclavă de teflon cu cămașă de oțel inoxidabil fiind amestecați cu 40 ml apă distilată. Gradul de umplere a autoclavei fiind de 70 %. După timpul de autoclavare de 60 h, compusul final a fost spălat 4 - 5 ori cu apă distilată, după care s-a realizat uscarea lui timp de 5 h la temperatura de 80 °C.

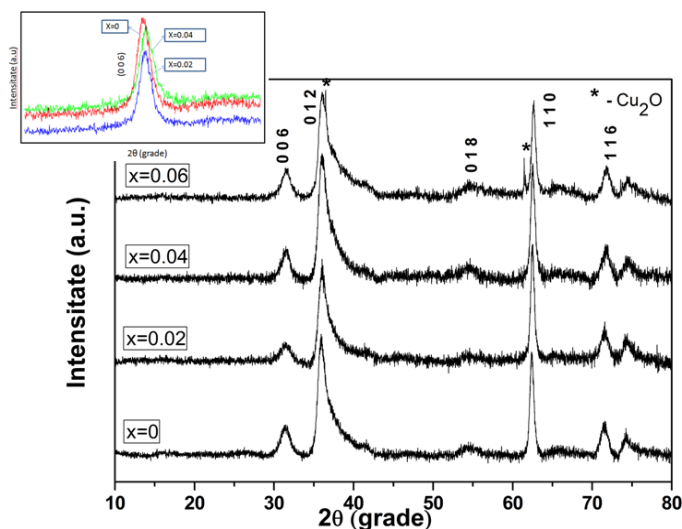


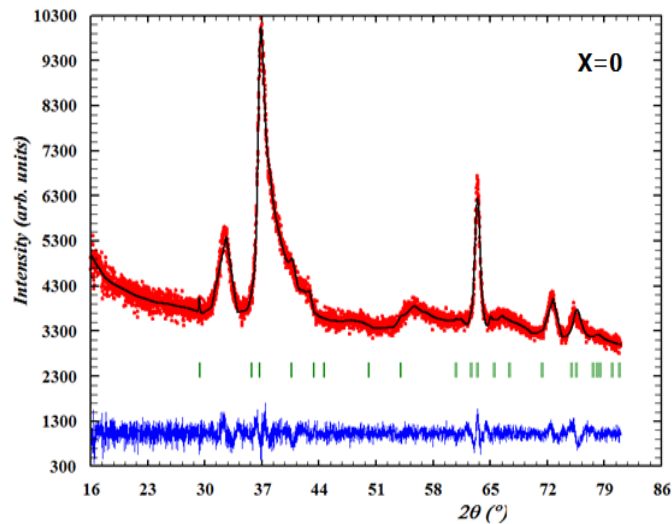
Figura 5.2. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.04$, d) $x = 0.06$

În figura 5.2 este prezentat spectrul de difracție de raze X al compusului CuCrO_2 substituit cu ioni de Co^{2+} . Valoarea concentrației de Co este cuprinsă între $x = 0$ și $x = 0.06$. În cazul în care concentrația de Co este $x = 0.06$ pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, se observă apariția a două peak-uri de difracție aparținând

112 Sinteza hidrotermală și caracterizarea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) - V

precursorului de Cu_2O . Acest lucru sugerează faptul că substituția compusului CuCrO_2 cu ioni de Co^{2+} în pozițiile octaedrice ale Cr^{3+} , la temperatura de 250°C , timp de reacție 60h, concentrația de NaOH 1 M, formează un exces de Cu_2O [82]. Astfel solubilitatea maximă care poate exista în compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ este de $x = 0.04$. Luând în considerare doar peak-ul aparținând planului cristalografic (1 1 0), se observă o deplasare a peak-urilor care duc la o distorsionare a rețelei structurii CuCrO_2 , datorat diferențelor dintre razele ionice ale Cr^{3+} (0.63 \AA) și Co^{2+} (0.745 \AA) [198]. Pentru calculul dimensiunii cristalitelor ale compusului CuCrO_2 nesubstituit și substituit cu ioni de Co^{2+} s-a utilizat ecuația lui Scherrer [144], unde s-a luat în considerare lățimea peak-urilor de difracție la jumătatea înălțimii acestora (FWHM). Astfel dimensiunea cristalitelor utilizând ecuația lui Scherrer este de 20-40 nm.

În figura 5.3 este reprezentat spectrul de difracție de raze X pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) rafinat cu ajutorul programului FullProf. Toate peak-urile indexate sunt în concordanță cu faza 3R - CuCrO_2 având grupul spațial $R\bar{3}m$. În urma rafinării am determinat parametrii rețelei pentru proba nesubstituită $a = b = 2.9356(1) \text{ \AA}$, $c = 18.3003(3) \text{ \AA}$, iar volumul celulei elementare este $V_{x=0} = 136.5428 \text{ \AA}^3$, iar pentru proba substituită cu ioni de Co^{2+} este $a = b = 2.9299(1) \text{ \AA}$, $c = 18.1459(3) \text{ \AA}$, iar volumul celulei elementare este $V_{x=0.04} = 134.7702 \text{ \AA}^3$. Rezultatele obținute în urma rafinării sunt diferite față de fișa (JCPDS nr. 00-039-0247) [141]. Scăderea parametrului rețelei „c” este în concordanță cu oxidarea cuprului de la Cu^{1+} la Cu^{2+} , iar coordonarea cationilor fiind (înconjurați de 2 atomi și respectiv 4 atomi), care tind să crească raza ionică a cuprului ($r(\text{Cu}^{1+}) = 0.46 \text{ \AA}$) și $r(\text{Cu}^{2+}) = 0.57 \text{ \AA}$) [35]. Scăderea parametrului c în cazul în care ($x = 0$) față de ($x = 0.02$) se datorează reducerii de Cu^{2+} din poziția A.



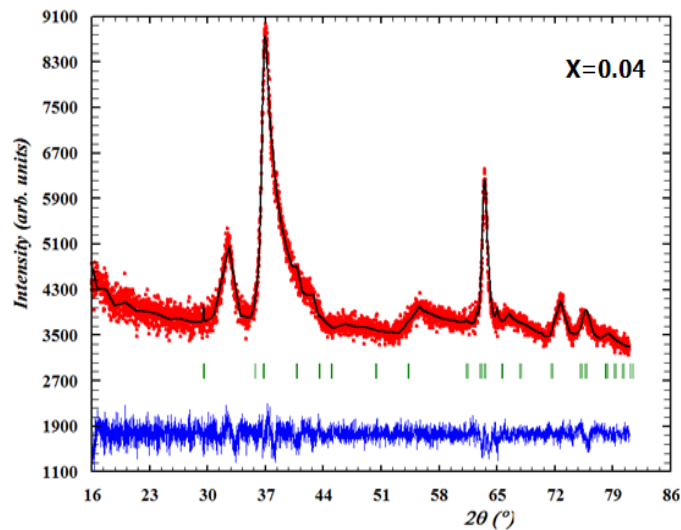


Figura 5.3. Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$:
a) $x = 0$, b) $x = 0.04$, rafinat cu programul FULLPROF

În tabelul 5.1. sunt reprezentate valorile parametrilor rețelei pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$).

Tabelul 5.1. Parametrii de rețea ai compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($(0 \leq x \leq 0.04)$).

Grup spatial	Parametri de rețea a celulei unitare						Volum celula [Å ³]
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0$)	2.9356(1)	2.9356(1)	18.3003(3)	90	90	120	136.5428
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.04$)	2.9299(1)	2.9299(1)	18.1459(3)	90	90	120	134.7702

5.3. Studiul morfologiei compusului

În figura 5.4. a, b și c, se observă imaginile SEM la magnificație mare, a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 250 °C, timp de autoclavare de 60 h, 2.5 M NaOH. Din imaginile SEM se poate observa natura nanocristalină pentru toate probele compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) obținut prin metoda hidrotermală. Se observă de asemenea că forma nanoparticulelor este hexagonală, având o varietate de dimensiuni, cuprinse între 20 - 40 nm. Rezultatele obținute cu ajutorul SEM-ului sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin difracție de raze X.

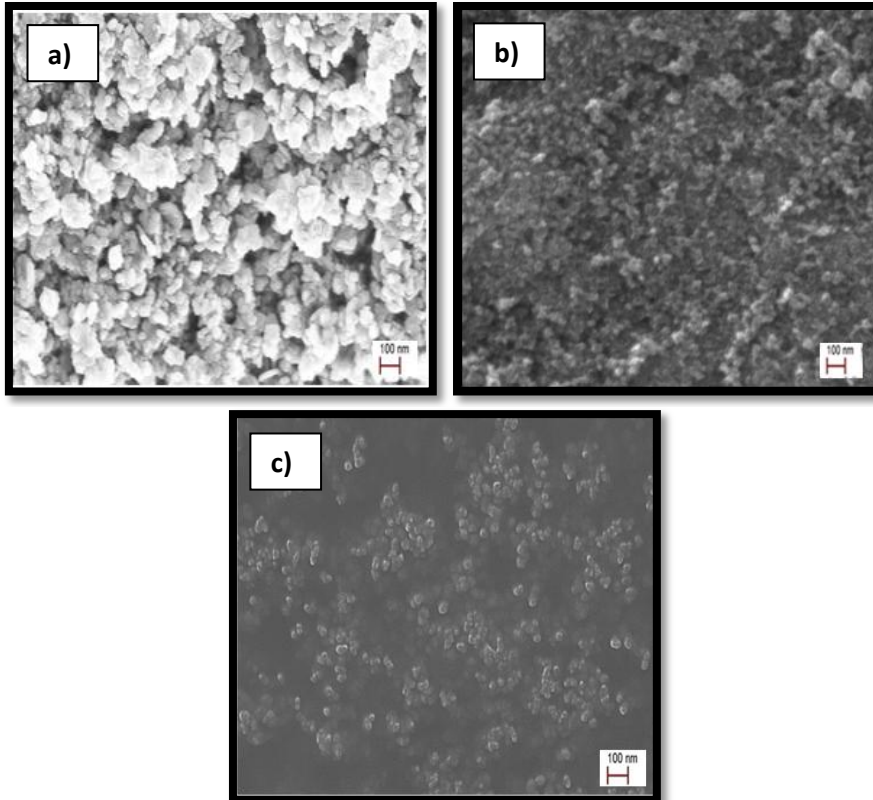


Figure 5.4. Imaginile SEM pentru materialul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$:a) $x = 0$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.04$

Pentru a avea o confirmare la faptul că, dimensiunile cristalitelor compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) sunt de nivel nanometric s-a realizat caracterizarea lui prin microscopie de forță atomică (AFM). Studiul ne oferă informații importante referitoare la topografia suprafeței și de asemenea, permite determinarea dimensiunii cristalitelor. Morfologia suprafețelor nanocristalelor de CuCrO_2 substituite cu ioni de Co^{2+} , a fost investigată cu ajutorul microscopului de forță atomică de tipul Nanosurf® EasyScan2 Advanced Research. Măsurătorile au fost realizate în modul non-contact, iar suprafața de scanare a fost de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Rezultatele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului NanoSurf EasyScan2.

Morfologia suprafeței nanocristalelor de $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$), scanată cu ajutorul microscopului de forță atomică este prezentată în figura 5.6.

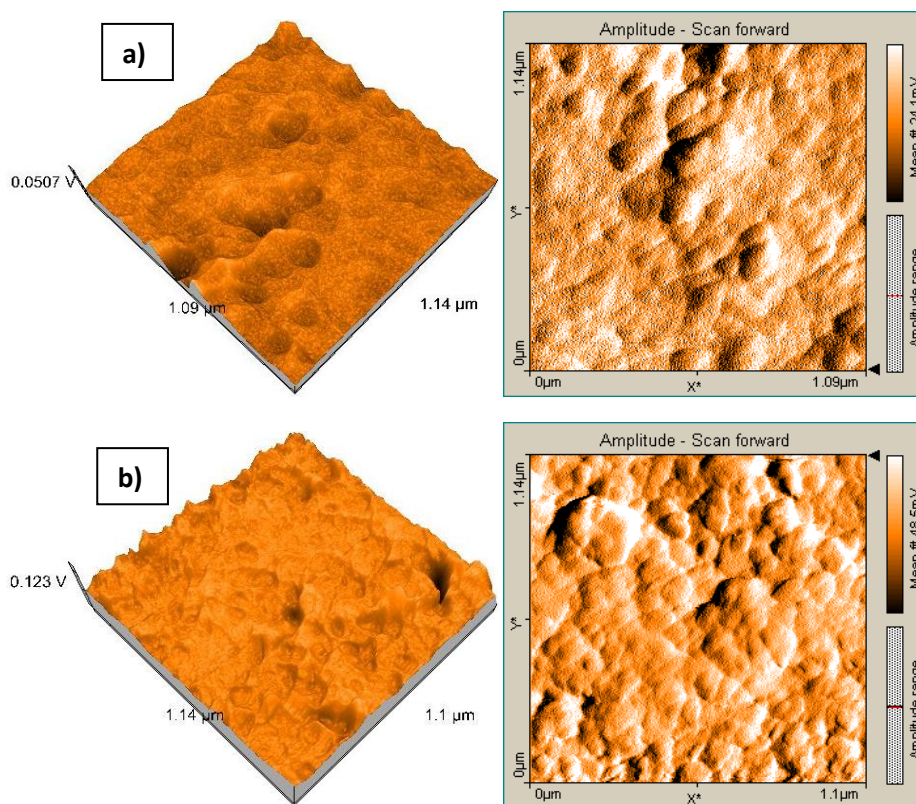


Figura 5.5. Imaginile AFM ale compusului nanocristalin $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$:
(a) $x = 0.02$; (b) $x = 0.04$

Imagina AFM prezentată în figura 5.5 pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02$, $x = 0.04$) arată o morfologie neregulată a suprafeței, ceea ce confirmă rezultatele obținute prin microscopie electronică de baleiaj.

În cazul compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ unde concentrația de cobalt este $x = 0.02$ (figura 5.6 a), dimensiunea nanoparticulelor este cuprinsă între 22 și 41 nm, iar în cazul în care crește concentrația de cobalt la $x = 0.04$ pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ (figura 5.6 b) se observă o mică creștere a dimensiunii particulelor având valori cuprinse între 25 - 44 nm. În cazul compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02$), rugozitatea medie $S_a = 5.3$ nm, iar rugozitatea pătratică medie $S_q = 6.7$ nm. În cazul compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$), rugozitatea medie are valoarea $S_a = 18$ nm, iar rugozitatea pătratică medie are valoarea $S_q = 22$ nm. Se observă faptul că dimensiunea particulelor crește cu creșterea conținutului de Co^{2+} , iar rugozitatea medie și rugozitatea pătratică medie crește cu creșterea concentrației de cobalt, respectiv creșterea dimensiunii particulelor. Valorile obținute sunt în concordanță cu valorile obținute în literatură [205]. Datele obținute în urma măsurătorilor AFM sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tablelul 5.2. Valoarea datelor experimentale AFM ale compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02, x = 0.04$)

Material	Rugozitate [nm]		Dimensiune particule [nm]
	S_a	S_q	
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.02$)	5.3	6.7	22 - 41
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.04$)	18	22	25 - 44

Pentru a înțelege mecanismul responsabil pentru formarea nanocristalelor non-stoichiometrice s-a realizat o analiză XPS (figura 5.6) atât pentru proba nesubstituită cât și pentru proba substituită cu ioni de cobalt. În cazul probei nesubstituite interpretarea XPS a fost prezentată în capitolul 3. Pe scurt, deconvoluția spectrului liniei de bază Cu_{2p} a demonstrat prezența a trei compusi: Cu^{1+} , din CuCrO_2 , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dubletul Cr_{2p} , poate fi observat în patru maxime individuale aparținând atât Cr^{3+} cât și Cr^{6+} . Prezența speciilor de Cr^{6+} și Cu^{2+} pot fi explicate prin formarea unor structuri de CrO_3 și CuO pe suprafața particulelor de CuCrO_2 , astfel ne putând fi detectate la difracția de raze X. De fapt, prin rezultatele obținute în urma măsurătorilor magnetice, măsuratori care vor fi descrise pe larg mai tarziu Cr^{6+} și Cu^{2+} sunt în structura nanocristalelor de CuCrO_2 și sunt în concordanță cu evaluarea intensității peak-urilor conform relației: $\text{Cu}_{0.82}^{1+}\text{Cu}_{0.18}^{2+}\text{Cr}_{0.81}^{3+}\text{Cr}_{0.19}^{6+}\text{O}_{2+0.375}$.

În plus analiza XPS pentru substituția cu cobalt relevă faptul că deconvoluția spectrului pentru linia de bază Co_{2p} , arată prezența atât a Co^{2+} cât și Co^{3+} , având energiile de legătură la 781.95 eV și respectiv 779.69 eV pentru $\text{Co}2p_{3/2}$, fiind în concordanță cu rezultatele obținute în literatura de specialitate [215, 216].

În proba cu $x=0.04$ cromul (Cr^{3+}) este substituit cu cobalt (Co^{2+}) în proporție de 4% atomice (în proporția inițială supusă sintezei). Astfel din deconvoluția liniilor de bază rezultă următoarea formulă a compusului substituit cu ioni de cobalt $\text{Cu}_{0.86}^{1+}\text{Cu}_{0.14}^{2+}\text{Cr}_{0.77}^{3+}\text{Cr}_{0.21}^{6+}\text{Co}_{0.006}^{2+}\text{Co}_{0.014}^{3+}\text{O}_{2+0.385}$, astfel fiind determinate concentrația fiecărui element, se poate observa faptul că non-stoichiometria oxigenului este de $\delta = 0.382$.

În urma formulei de mai sus concentrația de cobalt (Co^{2+}) este de 2%.

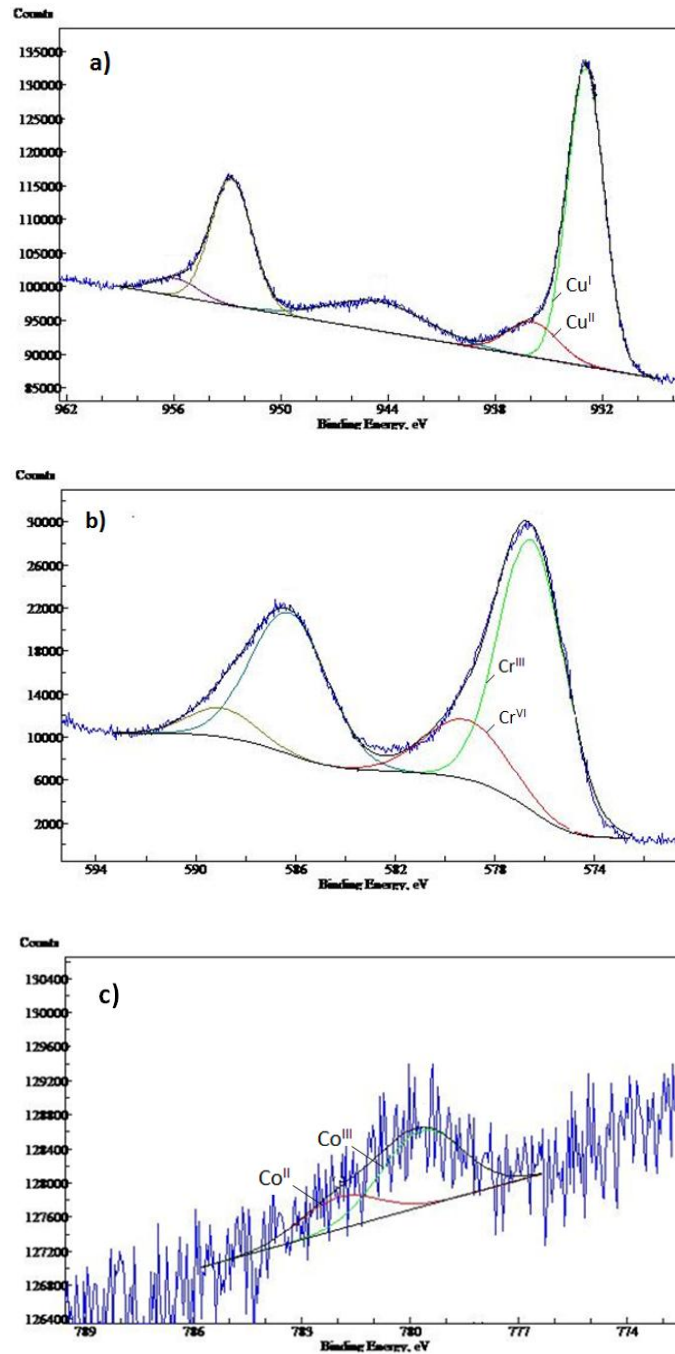


Figura 5.6. Spectrele XPS a compusului nanocristalin $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2+0.4}$
 (a) regiunea Cu_{2p} (b) regiunea Cr_{2p} (c) regiunea Co_{2p}

5.4. Studiul proprietăților optice

Spectrele de absorbanță pentru compusul nanocristalin CuCrO_2 substituit cu ioni de Co^{2+} s-au obținut prin convertirea spectrelor de reflectanță difuză, cu ajutorul relației Kubelka-Munk [179, 180]. Spectrele de reflectanță difuză au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului UV-VIS-NIR dotat cu o sferă integratoare ce permite înregistrarea acestora pentru materialele solide sub formă de pudră.

În figura 5.7.a) este prezentat spectrul de reflectanță difuză obținut pentru compusul nanocristalin CuCrO_2 nedopat și dopat cu ioni de Co^{2+} , obținut la temperatura de 250 °C, timp 60 h și concentrația de NaOH de 2.5 M. După cum se poate observa din figura 5.7 a, reflectanța în spectrul vizibil scade cu creșterea conținutului de Co^{2+} de la 20 % pentru $x = 0$ la 16 % pentru $x = 0.02$. Această scădere a reflectanței poate fi atribuită ca și în cazul substituției cu Ni^{2+} creșterii împrăștierii fotonilor prin limitele grăunților, sau poate fi din cauza concentrației mari de dopant [94, 200].

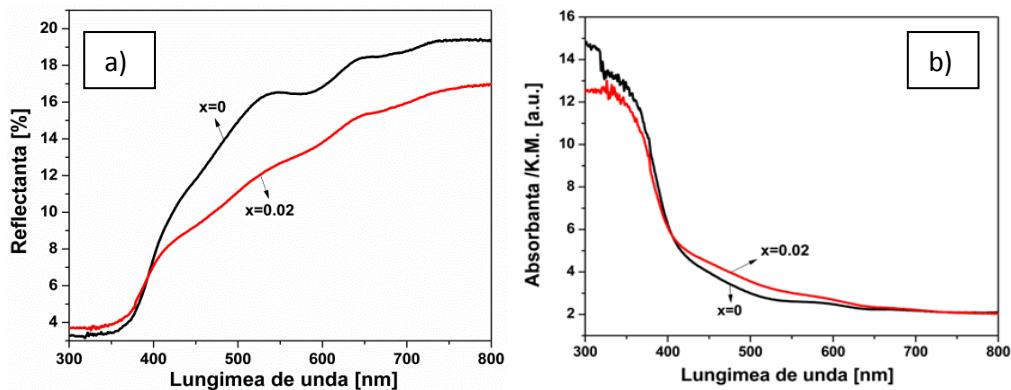


Figura 5.7. Spectrul de :a) reflectanță difuză, b) absorbție, pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$) nanocristalin obținut la 250 °C, timp 60h, 2.5 M

În figura 5.8, este reprezentată banda interzisă a materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$), nanocristalin, obținut la temperatura de 250 °C, timp 60 h și molaritate de 2.5 M NaOH. Absorbția optică a materialului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$) crește peste 400 nm astfel banda interzisă directă crește cu creșterea concentrației de Co^{2+} , de la $E_g = 2.99$ eV ($x = 0$) la $E_g = 3.04$ eV ($x = 0.02$), rezultatele obținute fiind în concordanță cu rezultatele din literatură [204].

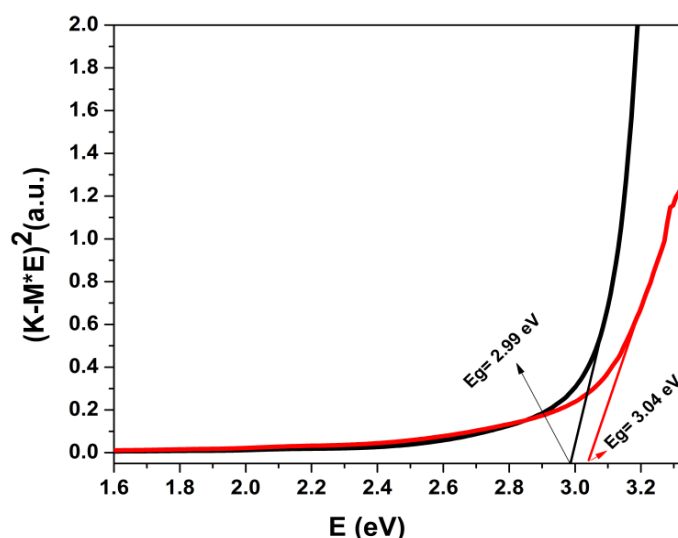


Figura 5.8. Banda interzisă a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$) nanocristalin obținut la $250\text{ }^\circ\text{C}$, timp 60 h, 2.5 M

În mod similar, în cazul substituției compusului de bază cu Co^{2+} , pentru a pune în evidență și a confirma rezultatele obținute din analizele efectuate anterior și anume, difracția de raze X și spectroscopia cu energie dispersivă de raze X, am efectuat analiza nanocristalelor obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier. Spectrele FT-IR au fost obținute prin metoda de lucru în pastilă, utilizând bromură de potasiu (KBr). Spectrele FT-IR au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă $4000 - 450\text{ cm}^{-1}$.

Spectrul FT-IR al compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$) nanocristalin, obținut la temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$, timp 60 h și concentrația de NaOH de 2.5 M NaOH, prin metoda hidrotermală este prezentat în figura 5.9. Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (O - H) legate chimic și respectiv vibrațiilor de deformare ale moleculei de apă $\delta(\text{H}_2\text{O})$ sunt situate la 1633 și, respectiv, 3435 cm^{-1} [168]. Atât în cazul probei nesubstituite cât și în cazul probei substituite cu ioni de Co^{2+} , se poate observa banda caracteristică legăturii $\text{Cr}^{\text{VI}} - \text{O}$, localizată la 943 cm^{-1} [169]. Apariția Cr^{6+} a fost determinată și în urma analizei XPS, prezentată anterior.

Banda atribuit vibrațiilor de întindere a legăturii $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{O}$ din poziția octaedrică se regăsește la valoarea de 539 cm^{-1} , iar benzile atribuite vibrațiilor de deformare a legăturii O - Cr - O în pozițiile octaedrice sunt situate la 733 cm^{-1} [169 - 171]. Cu creșterea conținutului de Co^{2+} se observă o lărgire a benzilor caracteristice vibrațiilor de întindere $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{O}$ și de deformare a legăturii O - Cr - O, în pozițiile octaedrice. Această lărgire se datorează prezenței dopantului în rețeaua cristalină a materialului obținut.

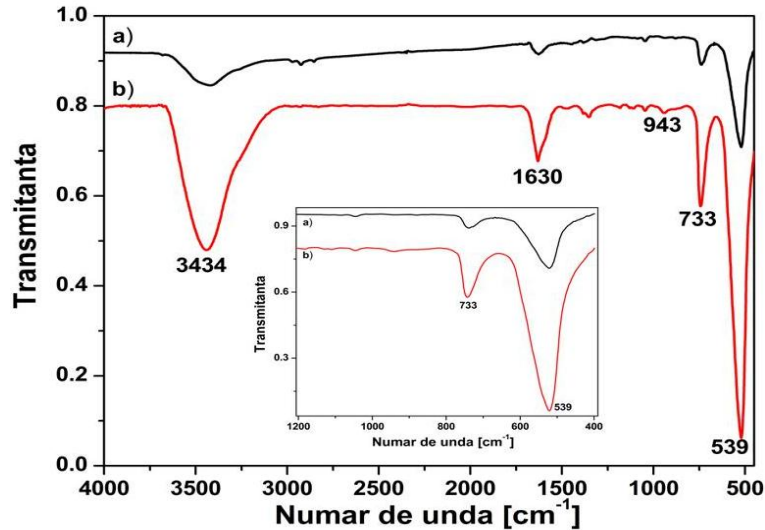


Figura 5.9. Spectrul FT-IR a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$. În interior este inserat spectru FT-IR doar pe zona $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$

5.5. Studiul proprietăților electrice și magnetice

Pentru efectuarea măsurătorilor electrice ale compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ și $x = 0.02$) s-au realizat bare dreptunghiulare ale căror dimensiuni sunt de $12 \times 2 \times 2 \text{ mm}$. Barele au fost sinterizate la temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 15 h. Contactele au fost realizate cu ajutorul pastei de argint Elelctri BISON, pentru a obține un contact ohmic bun. Măsurătorile au fost efectuate între temperatura de $320 - 420 \text{ K}$.

Conform figurii 5.10 a, rezistivitatea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.02$) scade cu creșterea temperaturii ceea ce denotă un caracter de semiconductor de la $\rho = 15 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ până la $\rho = 1.2 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ pentru $x = 0$ și $\rho = 3 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ până la $\rho = 0.4 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ pentru $x = 0.02$. Rezultatele măsurătorilor de rezistivitate sunt în concordanță cu măsurătorile obținute de către M. Marquard și coautorii (2006), a căror rezistivitate la temperatura de 300 K este de $28 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega \text{ cm}]$ [30].

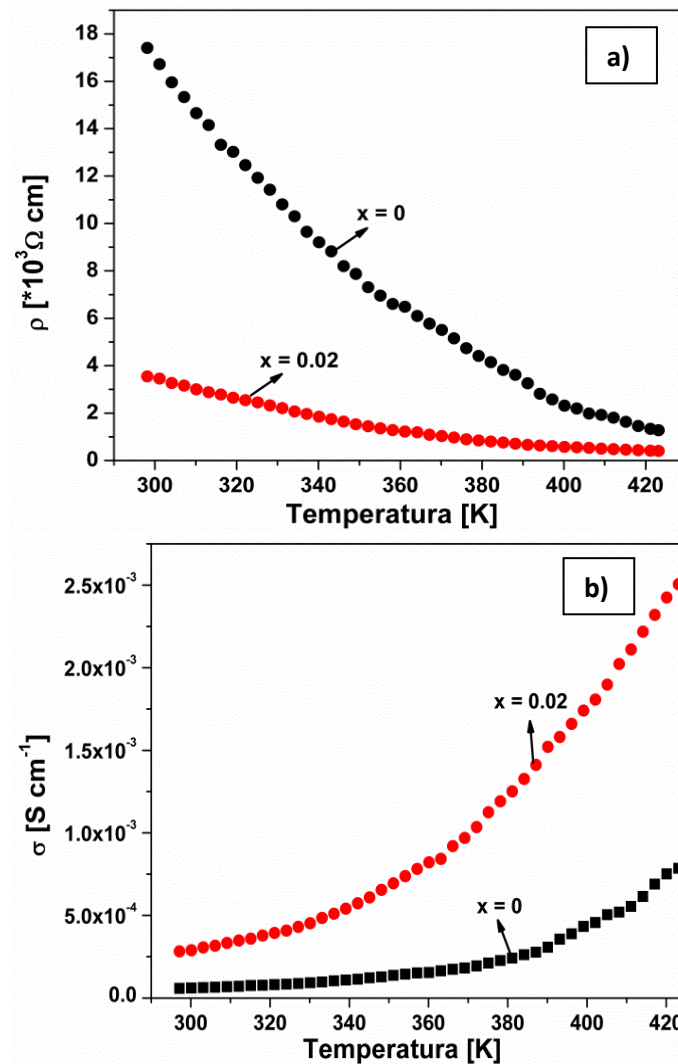


Figura 5.10. a) Rezistivitatea ρ (T), b) Conductivitatea σ (T) a compusului compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.02$)

Utilizând relația $\sigma = 1/\rho$ se obține conductivitatea electrică a materialului (figura 5.10 b). Conductivitatea electrică crește cu creșterea concentrației de Co^{2+} de la valoarea de $\sigma = 5.15 \cdot 10^{-5} \text{ [S cm}^{-1}\text{]}$ pentru ($x = 0$) la valoarea de $\sigma = 2.82 \cdot 10^{-4} \text{ [S cm}^{-1}\text{]}$ pentru ($x = 0.02$). Utilizând relația lui Arrhenius [191, 192], se obține valoarea energiei de activare E_a .

Valoarea energiei de activare E_a prezentată în figura 5.11, se obține din plotarea relației lui Arrhenius prin curba liniară $\log(\rho)$ funcție de $1/T$, între temperatura de 320 – 420 K. Valoarea energiei de activare pentru materialul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ este $E_a = 220 \text{ meV}$ pentru ($x = 0$) și $E_a = 199 \text{ meV}$ pentru ($x = 0.02$). Valorile datelor experimentale, electrice și optice, pentru $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0$, $x = 0.02$) obținute la temperatura de 250 °C, timp 60 h, molaritate 2.5 M sunt redactate în tabelul 5.3.

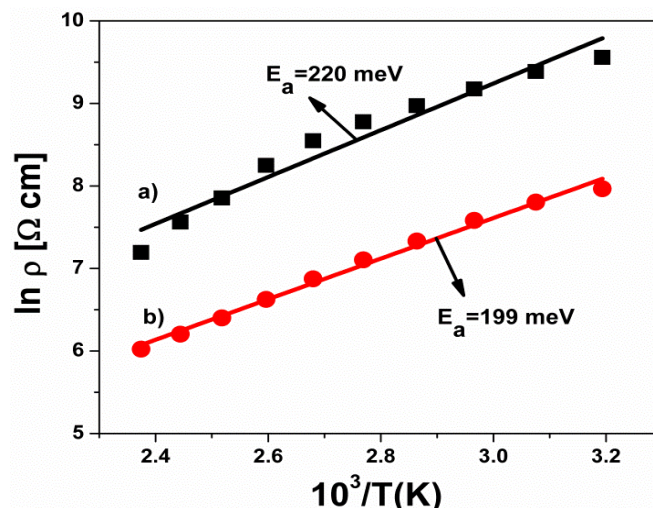


Figura 5.11. Valoarea energiei de activare (E_a) a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$:
a) $x = 0$, b) $x = 0.02$

Tabelul 5.3. Valoarea datelor experimentale electrice și optice ale compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0, x = 0.02$)

Material	Proprietăți electrice				Proprietăți optice	
	Rezistivitate [kΩ·cm]		Conductivitate [S/cm ⁻¹]		E_a [meV]	E_g [eV]
	300K	420K	300K	420K		
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0$)	15	1.2	$5.15 \cdot 10^{-5}$	$7.79 \cdot 10^{-4}$	220	2.99
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.02$)	5	0.4	$2.88 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	199	3.04

Temperatura compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0, x = 0.02$) răcit în câmp magnetic zero (ZFC), sau răcit în câmp magnetic (FC), depinde de susceptibilitatea magnetică, conform figuri 5.12. Această dependență de temperatură a susceptibilității indică existența unui compus paramagnetic pentru toată gama de temperatură în interiorul nanocristalelor substituite și nesubstituite cu ioni de Co. În cazul compusului stoichiometric, ar trebui să existe un efect tranzitoriu de la paramagnetism (PM) la antiferomagnetism (AFM), în jurul valorii de 23 K în conformitate cu rapoartele anterioare [217 - 219]. Temperatura depinde de susceptibilitatea magnetică pentru proba nesubstituită și substituită cu Co astfel se poate fi cu ajutorul legii Curie - Weiss $\chi = (C/T - \Theta_{CW})$. Valoarea momentului paramagnetic efectiv este extras din partea liniară χ^{-1} (T), iar valoarea acestuia pentru compusul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ este $\mu_{eff} = 3.54 \mu_B$ pentru ($x = 0$) și $\mu_{eff} = 3.47 \mu_B$ pentru ($x = 0.02$). Constanta negativă Weiss este $\Theta_{CW} = -261$ K pentru $x = 0$ și $\Theta_{CW} = -144$ K pentru $x = 0.02$, sugerând astfel existența unor interacțiuni antiferomagnetice care scad cu prezența ionilor de Co.

Momentul magnetic efectiv a compusului stoichiometric CuCrO_2 calculat pentru spinul înalt Cr^{3+} ($S = 3/2$), $\mu_{eff}^{Teor} = 2[S(S+1)]^{1/2}$, este $\mu_{eff}^{Teor} = 3.87 \mu_B$. Raportul dintre proba non-stoichiometrică și proba stoichiometrică este estimată în jur de $(\mu_{eff} / 3.87)^2 \sim 0.8$. Astfel nu a fost observată nici o influență a dopantului asupra valorii oxigenului non-stoichiometric, valoarea $\delta = 0.4$ fiind constantă.

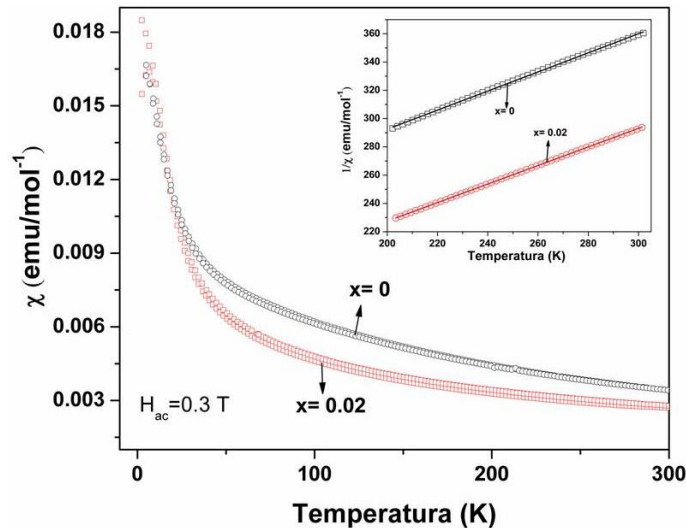
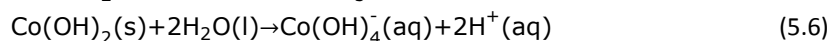
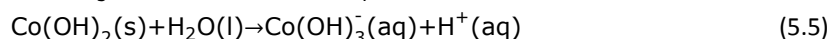
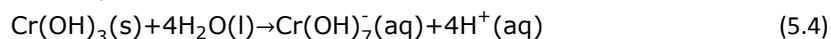
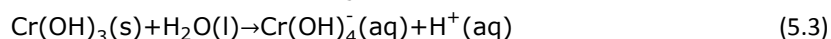
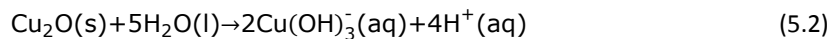
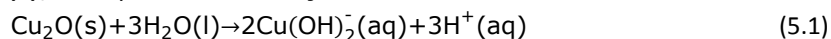


Figura 5.12. Dependența temperaturii funcție de susceptibilitatea magnetică a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: a) $x = 0$, b) $x = 0.02$. În interior este inserat susceptibilitatea reciprocă funcție de temperatură. Linia îngroșată este fitarea Curie- Weiss

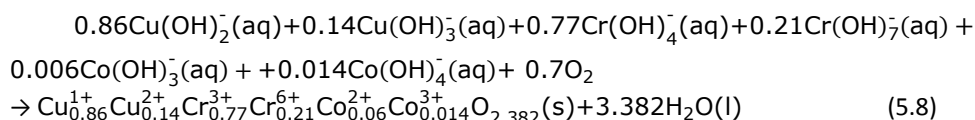
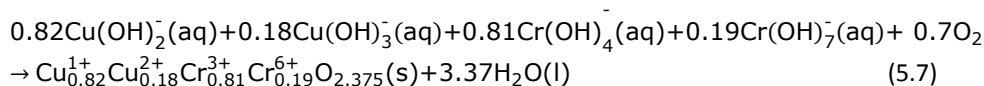
5.6. Discuții și concluzii remarcate

S-a studiat atât substituția compusului CuCrO_2 cu ioni de cobalt cât și non-stoichiometria compusului, observându-se că, metoda hidrotermală ar putea fi o modalitate foarte simplă de a obține nanocristale cu structură delafossitică non-stoichiometrică având o cantitate mare de oxigen. Soluția hidrotermală obținută în condiții supercritice conține un mediu de oxidare mare, care afectează în același timp ambele poziții ale structurii delafossit de tipul ABO_2 , atât în poziția A, cât și în poziția B, datorită procesului de compensare de sarcină.

Posibilele reacții ale mecanismului pentru sinteza compusului CuCrO_2 substituit cu ioni de Co non-stoichiometric, sugerează următoarele argumente: pentru un anumit timp de reacție, temperatură, presiune, molaritate de NaOH, se realizează stabilitatea speciilor hidrate de $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, $\text{Cr}(\text{OH})_7^-$, $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ și $\text{Co}(\text{OH})_4^-$, astfel suprasaturația este obținută, implicând astfel și non-stoichiometria nanocristalelor. Reacțiile care implică $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ și $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$, sunt prezentate mai jos:



124 Sinteza hidrotermală și caracterizarea compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) - V



Ecuatiile 5.7 și 5.8 confirmă excesul de oxigen din structura delafossitică care este dat doar de condițiile hidrotermale (temperatură, presiune, molaritate de NaOH), substituția cu Co neafectând non-stoichiometria oxigenului în structura delafossitică, parametrii rețelei „a” sunt direcți coordinați de cationii din poziția B, dimensiunea paramerului „a” este egală cu marginea pozițiilor octaedrale (BO_6). Parametrul rețelei „a” scade pentru ambii compuși non-stoichiometrici, în comparație cu compușii stoechiometrici, deoarece parametrul rețelei „a” este controlat de cationul din poziția B care este afectat de procesul de oxidare. Creșterea stării de oxidare de la Cr^{3+} la Cr^{6+} și scăderea coordonării de oxigen (înconjurați de 6 atomi la 4 atomi) care tind să scadă raza ionică a cationului din poziția B, $r(\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}) = 0.615\text{Å}$ și $r(\text{Cr}_{\text{IV}}^{6+}) = 0.26\text{Å}$ [157]. În cazul substituției cu Co parametrul rețelei „c” continuă să scadă în concordanță cu oxidarea Co^{2+} , de la Co^{2+} ($r(\text{Co}_{\text{VI}}^{2+}) = 0.745\text{Å}$) la Co^{3+} ($r(\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}) = 0.545\text{Å}$) și astfel rația dintre $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ scade. Pe de altă parte parametrul rețelei „c” este dependent de raza cationilor din poziția A, astfel afectând distanța dintre Cu - O. Creșterea parametrului rețelei „c” este în concordanță cu oxidarea cuprului de la Cu^{1+} la Cu^{2+} , iar coordonarea cationilor fiind (înconjurați de 2 atomi și respectiv 4 atomi), care tind să crească raza ionică a cuprului ($r(\text{Cu}_{\text{II}}^{1+}) = 0.46\text{Å}$) și $r(\text{Cu}_{\text{IV}}^{2+}) = 0.57\text{Å}$ [35]. Scăderea parametrului c în cazul în care ($x = 0$) față de ($x = 0.02$) se datorează reducerii de Cu^{2+} din poziția A.

Considerand formula datorată din analizele XPS și Cr^{3+} (HS, S = 3/2), Cu^{2+} (HS = 1/2), Co^{2+} (HS, S = 3/2), Co^{3+} (LS, S = 0), momenul magnetic efectiv pentru ($x = 0$) și ($x = 0,02$), a fost calculat iar valoarea acestuia este 3,55 μB și respectiv 3,47 μB , care este foarte aproape de momentul magnetic efectiv experimental. Comportamentul paramagnetic a pulberilor non stoichiometrice poate fi explicat prin faptul apariției Cu^{2+} paramagnetic și de diluare datorat prezenței Cr^{6+} și substituției cu Co suprimând tranziția antiferomagnetice.

De asemenea scăderea momentului magnetic efectiv și a constantei negative Weiss (Θ) ar putea fi atribuite ionilor magnetici care scad pe măsură ce concentrația de Cr^{3+} se reduce de la 81 % la 77 %. Interesant este faptul că impactul non-stoichiometric asupra proprietăților magnetice este însoțit de o schimbare a proprietăților electrice. În structura delafossitică conductivitatea electrică de tip - p este controlată de oxigenul interstițial. Intercalarea oxigenului în structura delafossitică are loc tot timpul în centrul triunghiului de Cu. Scăderea conductivității electrice se datorează oxigenului interstițial și îmbunătățirea solubilității de Co. Astfel îmbunătățirea conductivității electrice este datorată atât creșterii numărului de purtători de sarcină (goluri), cât și a mobilității acestora.

În conformitate cu studiile anterioare generarea de goluri este determinată de patru mecanisme:

1. Oxigenul intercalat în pozițiile octaedrice poate acapara electroni, lasând în urmă locuri vacante în banda de valență care acționează ca și goluri,
2. Oxidarea Cu^{1+} în Cu^{2+} determină apariția unui gol în configurația electronică d .
3. Oxidarea Cr^{3+} în Cr^{6+} poate determina o migrare a Cr în pozițiile tetraedrice interstițiale, lasând în urmă vacanțe în pozițiile octaedrice.
4. Substituția poziției Cr^{3+} cu ioni de Co^{2+}

Creșterea mobilităților golurilor poate fi explicată printr-o sinergie între:

1. Parametrul de rețea în planul de Cu care conduce la o creștere a suprapunerii orbitalilor de tip - d a Cu, astfel obținând o mai bună mobilitate a golurilor.
2. Formarea $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ care favorizează saltul electronic în planul Cu
3. Delocalizarea golurilor datorate suprapunerii orbitalilor Cr_{3d} cu $2p\text{O}$ [210]

CAPITOLUL VI

SIMULAREA PROCESULUI DE CURGERE A FLUIDULUI ȘI TRANSFERUL DE CALDURĂ ÎN INTERIORUL AUTOCLAVELOR PENTRU CREȘTEREA DE CRISTALE

6.1. Descrierea instalației de vizualizare a curgerii fluidului și transferului de căldură

Instalația pentru simularea curgerii fluidului și transferului de căldură a fost concepută în cazul prezentei tezei de doctorat și este prezentată în figura 6.1 [220]. Avantajul acestei instalații este că, fluxul de fluid poate fi vizualizat în ambele zone datorită pereților transparenți, fabricați din plexiglas. Configurația instalației pentru simularea curgerii fluidului și transferului de căldură este diferită de celelalte instalații prezentate de către H. Li și coautorii [101, 109], datorită faptului că instalația unde ei au făcut vizualizările fluxului de fluid și transferul de căldură are încălzirea doar în partea de jos, iar în partea de sus nu este încălzită ceea ce rezultă un gradient foarte mare de temperatură iar curgerea nu mai este relevantă și nu respectă parametrii necesari creșterii cristalelor de foarte bună calitate.



Figura 6.1. Schema sistemului experimental

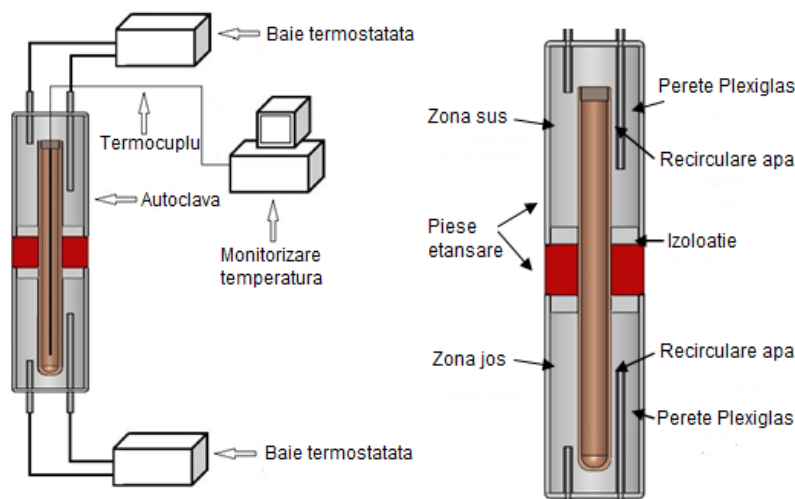


Figura 6.2. Schema instalației de simulare

Tabelul 6.1. Dimensiunile autoclavei de cuarț

Parametri	Dimensiune [mm]
Diametrul exterior	D_o 20
Diametrul interior	D_i 16
Înălțimea zonei inferioare	H_L 90
Înălțimea zonei superioare	H_U 90
Zona mediană	Δ_T 30

Pentru început am calculat numărul Grasseof pentru a se vedea tipul de curgere care are loc în autoclavă. Am luat în considerare proprietățile fluidului de lucru (apa) prezentate în tabelul 6.2 pentru temperatura de 60°C.

$$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta_T \cdot D_i^2}{\nu} \quad (6.1)$$

unde:

g - accelerația gravitațională [m/s^2],
 β - coeficient de dilatare termică [m^2/s],
 D_i - diametrul interior al autoclavei [m],
 Δ_T - diferența de temperatură dintre zona caldă și zona rece [K],
 ν - vâscozitatea cinematică

Tabelul 6.2. Proprietățile fluidului folosit în simulare (proprietățile apei la temperatura de 60°C și presiunea < 10 atm)

Proprietăți	Valori [60°C]
Densitatea	[kg/m^3] 983.2
Vâscozitatea dinamică	[$kg/m*s$] 463E-6
Vâscozitatea cinematică	[m^2/s] 0.471E-6
Căldura specifică	[$J/kg*K$] 4185

Conductivitatea	[W/m*K]	0.654
Numarul Prandle		2.96
Difuzibilitate termică	[m ² /s]	15.9E-8
Coeficientul de expansiune termic	[1/K]	5.28E-4

În urma calculului numarului Grassof s-a determinat valori de:
 $Gr = 1.622 \times 10^8$ pentru $\Delta T = 10$ °C (60 °C în partea de jos și 50 °C în partea de sus) și
 $Gr = 2.165 \times 10^8$ pentru $\Delta T = 30$ °C (80° C în partea de jos și 50 °C în partea de sus),
 rezultând o curgere laminară. Trecerea la curgere turbulentă se produce în intervalul $10^8 < Gr < 10^9$. O valoare a numarului Grassof mai mică de 10^8 reprezintă o curgere laminară iar o valoare a numarului Grassof mai mare de 10^9 reprezintă o curgere turbulentă.

6.2. Studiul influenței șicanei asupra fluxului de fluid și transferului de căldură din interiorul autoclavei

Pentru realizarea acestui studiu am măsurat temperatura din interiorul autoclavei în condițiile existenței unui obturator (șicană) (figura 6.3), la mijlocul autoclavei, care are rolul de a dirija și uniformiza curgerea fluidului și permite în același timp să se facă o comparație cu cazul în care aceasta lipsește. Temperatura Am măsurat temperatura în sapte puncte diferite de pe lungimea autoclavei, iar în fiecare punct au fost înregistrate un numar de 1800 de valori ale temperaturi (menținând termocuplul circa cinci minute în fiecare punct pentru atingerea echilibrului termic). Am determinat valoarea finală a temperaturii în fiecare punct făcând media aritmetică a celor 1800 de valori

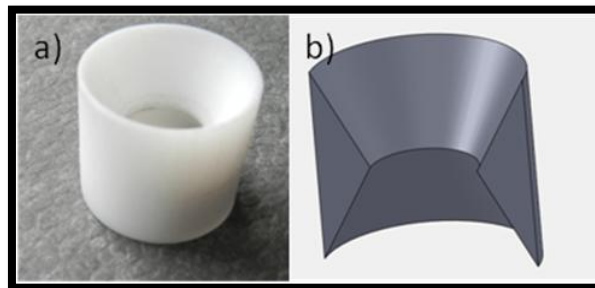


Figura 6.3. Șicană a) Model real, b) Model 3D CAD

Pentru realizarea acestui studiu am luat în considerare două valori diferite a gradientului de temperatură și anume $\Delta T = 10$ °C și $\Delta T = 30$ °C. În figura 6.4 se prezintă curbele profilului temperaturii pe lungimea generatoarei autoclavei obținute în urma măsurătorilor. După cum se poate observa din figura 6.4 distribuția temperaturi este mult mai uniformă atunci când se utilizează o șicană. Această uniformizare a temperaturii în cele două zone (zona de creștere a cristalelor și zona

materialului nutritiv) este benefică deoarece pentru creșterea de cristale. În cazul în care nu se utilizează șicana pentru a uniformiza mișcarea fluidului în interiorul autoclavei distribuția temperaturii este neuniformă în cele două zone. Pentru cea de-a doua variantă a gradientului de temperatură $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, curbele distribuției temperaturii pe lungimea autoclavei sunt prezentate în figura 6.5 unde se poate observa același lucru ca și în cazul gradientului $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ și anume că, temperatura este mult mai constantă în ambele zone atât în zona germenilor cât și în zona nutrientului în cazul în prezența șicanei.

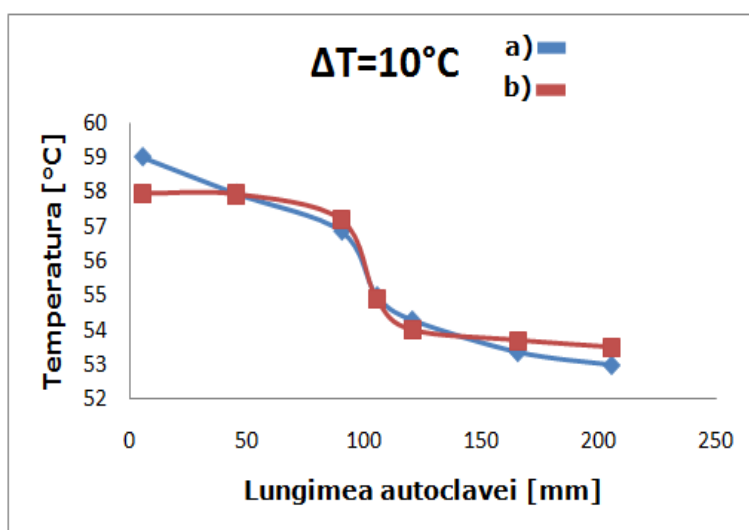


Figura 6.4. Distribuția temperaturii pe lungimea autoclavei pentru $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (60 $^{\circ}\text{C}$ în partea de jos și 50 $^{\circ}\text{C}$ în partea de sus) a) fără șicană, b) cu șicană

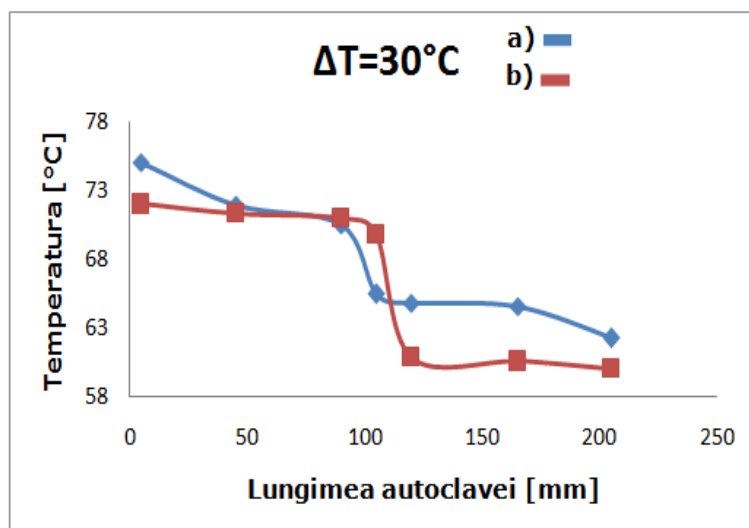


Figura 6.5. Distribuția temperaturii pe lungimea autoclavei pentru $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (80 $^{\circ}\text{C}$ în partea de jos și 50 $^{\circ}\text{C}$ în partea de sus) a) fără șicană, b) cu șicană

Un fapt deosebit de important ce se observă în ambele cazuri, la $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ este acela că temperatura între cele două zone tinde să se uniformizeze în timpul procesului, însă diferența de temperatură este mai mică în cazul utilizării șicanei. Astfel, în cazul în care $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, atunci când se utilizează șicana, gradientul de temperatură în interiorul autoclavei este de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, iar dacă nu se utilizează șicana, gradientul de temperatură este de $6\text{ }^{\circ}\text{C}$, iar în cazul în care $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, atunci când se utilizează șicana gradientul de temperatură în interiorul autoclavei este de $12\text{ }^{\circ}\text{C}$, iar dacă nu se utilizează șicana gradientul de temperatură este de $13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.3. Determinarea vitezei experimentale din interiorul autoclavei

Pentru măsurarea experimentală a vitezei în interiorul autoclavei s-a utilizat două metode diferite de măsurare. În cazul primei metode am utilizat un sistem PIV (*Particle Image Velocimetry*). Acesta este motivul pentru care am realizat pereții încălzitorului prin care circulă apa la diferite temperaturi, impuse de măsuratori, din plexiglas, deoarece acesta are indicii de refracție apropiat de cel al apei. Valorile indicilor de refracție sunt prezentate în tabelul 6.3

Tabelul 6.3. Valoarea indicilor de refracție

Material	Indice de refracție
Cuart	1.54
Plexiglas	1.50-1.52
Apa	1.36

A doua metodă de măsurare a vitezei în interiorul autoclavei s-a realizat cu ajutorul tehnicii UDV (Velocimetru Doppler cu Ultrasunete). Această metodă a fost folosită pentru a confirma rezultatele măsurătorile vitezei obținute prin metoda PIV.

6.3.1. Tehnica de măsură PIV

La fel ca și în cazul tehnicilor CFD, mijloacele metrologice de astăzi au cunoscut o dezvoltare importantă, o adevărată explozie de posibilități, facilitată de miniaturizarea circuitelor integrate și de scăderea prețului lor de fabricație. Dacă până acum aproximativ zece ani principalele mijloace de măsurare a câmpului de viteză într-un fluid erau reprezentate de tubul Pitot și anemometrul cu fir cald [221, 222], în prezent mijloacele optice de măsură s-au „democratizat”. Dezvoltarea captorilor CCD și CMOS și miniaturizarea lor au avut drept rezultat faptul că mai ales tehnicile de vizualizare (*Particle Image Velocimetry*, Tomografie, *Particle Tracking Velocimetry*, Holografie, etc.) au devenit foarte accesibile pentru experimenterii din domeniul mecanicii fluidelor. Acest lucru a fost posibil și datorită faptului că pe lângă dezvoltarea senzorilor optici, a scăzut prețul de producție a laserilor de tip pulsant, de putere medie și mare. Consecința este legată de oferirea unor noi

perspective de investigare a câmpurilor bidimensionale și tridimensionale ale vitezei de dimensiuni cu mult mărite față de ceea ce era posibil în urma cu câțiva ani [223].

Dezvoltarea uimitoare a tehnologiilor laser și a senzorilor CCD și CMOS a deschis posibilitatea de a investiga calitativ mișcarea fluidului (vizualizarea curgerii) și mai târziu de a analiza din punct de vedere cantitativ câmpul de curgere. Prin dezvoltarea tehnicii PIV a devenit una dintre cele mai populare instrumente pentru investigarea curgerii de fluid, având numeroase aplicații. Ulterior, injectarea de particule fluorescente în lichide sau de vapori de acetonă în aer a făcut posibilă măsurarea concentrațiilor și temperaturilor în paralel cu măsurarea câmpului de viteză. Astfel a apărut tehnica LIF (*Laser Induced Fluorescence*). Fluidul este însămânțat cu particule fine și cu un marker fluorescent pentru a transmite semnalele PIV și respectiv LIF. Camera PIV, echipată cu un filtru ce corespunde lungimii de undă de excitație a moleculelor fluorescente de către lumina laser, detectează deplasarea particulelor, iar camera LIF, echipată cu un filtru ce corespunde lungimii de undă a semnalului fluorescent, detectează concentrația de molecule fluorescente. Astfel, cu ajutorul acestor tehnici, se pot determina câmpuri de viteză, de concentrație, de temperatură, de turbulență, dimensiuni ale particulelor, iar cu ajutorul programelor de postprocesare a datelor se pot determina și alte mărimi ce derivă din aceste cantități măsurabile. Tehnicile de investigare a curgerilor își găsesc aplicabilitatea într-o gamă largă de domenii din mecanica fluidelor. Pornind de la curgeri în spații de câțiva microni (micro-canale) și ajungând la ingineria vântului sau la curenții din oceane, întâlnim echipamente de măsură dedicate fiecărui caz.

Injectarea controlată de particule în curgerea studiată permite o analiză cantitativă și calitativă în ceea ce privește talia, distribuția și concentrația acestora. În general, aceste particule ar trebui să fie îndeajuns de mici pentru a urmări fidel curgerea și îndeajuns de mari pentru a reda un semnal luminos suficient de bun pentru captor. De asemenea trebuie să fie ne-toxice, ne-corozive și inerte din punct de vedere chimic dacă este posibil. A. Melling (1997) trece în revistă majoritatea particulelor trasoare care au fost utilizate în experimente PIV, precum și metodele de generare și de introducere acestora în curgerile de fluid [223]. Alegerea modalității și a particulelor injectate depind de o serie de parametri. În primul rând natura particulelor ar trebui să fie aleasă în funcție de curgerea ce urmează să fie analizată și de echipamentul laser disponibil. În general, particulele trebuie să fie alese cât mai mari posibil, cu scopul de a difuza cât mai multă lumină, însă dimensiunea lor este limitată deoarece o talie prea mare a particulei nu va urmări curgerea în mod corespunzător. Astfel, mărimea maxim admisibilă a particulelor scade cu creșterea vitezei de curgere, turbulenței și gradientului de viteză. Ideal, materialul de injectare cu particule ar trebui în primul rând să fie ales astfel încât acestea să fie neutre din punctul de vedere al inerției față de fluidul transportor, acest aspect fiind de multe ori lăsat în plan secund. În al doilea rând ar trebui să fie luat în considerare modul de injectare a particulelor.

Dimensiunea particulelor influențează de asemenea și lumina difuzată de acestea. Când o undă luminoasă străbate un mediu, câmpul electromagnetic al undei interacționează cu particulele aflate în mediul respectiv, energia undelor fiind absorbită de acestea și apoi re-emisă, lumina fiind astfel împrăștiată (difuzată) în toate direcțiile (Figura 6.6). Teoria clasică a difuziei luminii a fost fondată de Lordul Rayleigh, fiind numită difuzie de tip Rayleigh. Aceasta teorie este însă aplicabilă particulelor mici, adică având o dimensiune cu mult mai mică față de lungimea de undă a luminii difuzate (diametrul este mai mic decât raportul $\lambda / 10$). Intensitatea luminii difuzate în acest caz este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii

de undă ($I \sim 1/\lambda^4$). Pentru particule mari (din punct de vedere optic), se aplică teoria Rayleigh-Gans, intensitatea luminoasă variind în același mod, adică este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii de undă ($I \sim 1/\lambda^4$). Dacă o particulă este mai mare decât lungimea de undă, lumina poate fi difuzată diferit în funcție de unghiul de observație. Difuzia se numește de tip Mie, iar intensitatea luminii difuzate este invers proporțională cu puterea a doua a lungimii de undă : $I \sim 1/\lambda^2$.

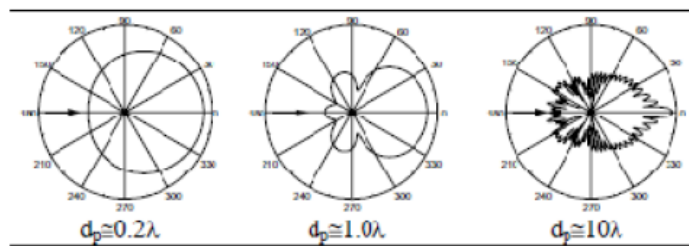


Figura 6.6. Distribuția intensității luminii difuzate (lungime de undă λ) pentru o sferă de rază: a) $r \ll \lambda$; b) $r = \lambda$; c) $r > \lambda$ [224]

Măsurările cu ajutorul Imaginilor de Particule (*PIV*) reprezintă o metodă optică de investigare a curgerilor, mai precis a câmpurilor de viteză (2D în cazul de față). Principalul avantaj față de alte tehnici de investigare a curgerilor (ex. LDV) este capacitatea sistemului PIV de a măsura un câmp întreg de viteze într-un singur pas. Această tehnică se bazează pe intercorelarea de imagini ale unei curgeri, înregistrate de senzori de tip CCD sau CMOS. Curgerea este însămânțată în prealabil cu particule fine solide sau lichide. Principiul esențial al acestei metode de măsură este determinarea vitezelor locale ale curgerii pornind de la deplasările locale ale particulelor. Dacă în timpul unui interval de timp foarte scurt Δt , o particulă se deplasează din poziția \vec{x} la poziția $\vec{x} + \vec{\Delta}_T$, viteza locală de deplasare poate fi exprimată:

$$\vec{v}(\vec{x}, t) = \frac{\vec{\Delta}_x(\vec{x}, t)}{\Delta t} \quad (6.2)$$

În acest scop se înregistrează semnalul Mie difuzat de particule, pe două imagini succesive, separate în timp cu Δt . Se aplică apoi un tratament statistic spațial de intercorelare asupra imaginilor digitalizate în funcție de nivelul lor de gri. Pentru a putea obține vectorii locali de viteză, se împart imaginile în ferestre mici numite rețele de discretizare. Cu cât discretizarea este mai fină, cu atât câmpul de viteză este mai bine rezolvat în spațiu.

Măsurarea vitezelor fluidului din interiorul autoclavei (figura 6.7 a și b) au fost realizate cu ajutorul unui sistem Dantec compus dintr-o cameră de înaltă sensibilitate (*FlowSense MKII 4M*) având o rezoluție de $4 \cdot 10^6$ pixeli și dintr-un laser (*Litron*) de 200 mJ, ce produce un plan luminos cu lungimea de undă de 532 nm. Frecvența de achiziție a sistemului este de 7.5 Hz. Etalonarea imaginilor a rezultat într-o rezoluție spațială de 11.5×10^{-3} mm/pixel ceea ce corespunde unui câmp de vizualizare de 23 mm \square 23 mm. Un număr total de 300 perechi de imagini au fost obținute și transformat cu ajutorul unui algoritm de corelare adaptativă pe mai multe niveluri de grilă ținând cont de deformarea celulelor și deplasarea sub-pixel. Grila finală este compusă din celule de 16 \square 16 pixeli² cu 50 % acoperire ceea ce

6.3. Determinarea vitezei experimentale din interiorul autoclavei 133

poate fi tradus ca fiind un vector la fiecare 127 pixeli sau, o rezoluție spațială de 0.18 mm.

Secțiunea unde a avut loc măsurarea vitezei cu ajutorul sistemului PIV a fost poziționată la aproximativ 1 cm față de zona de mijloc atât în partea de jos cât și în partea de sus.

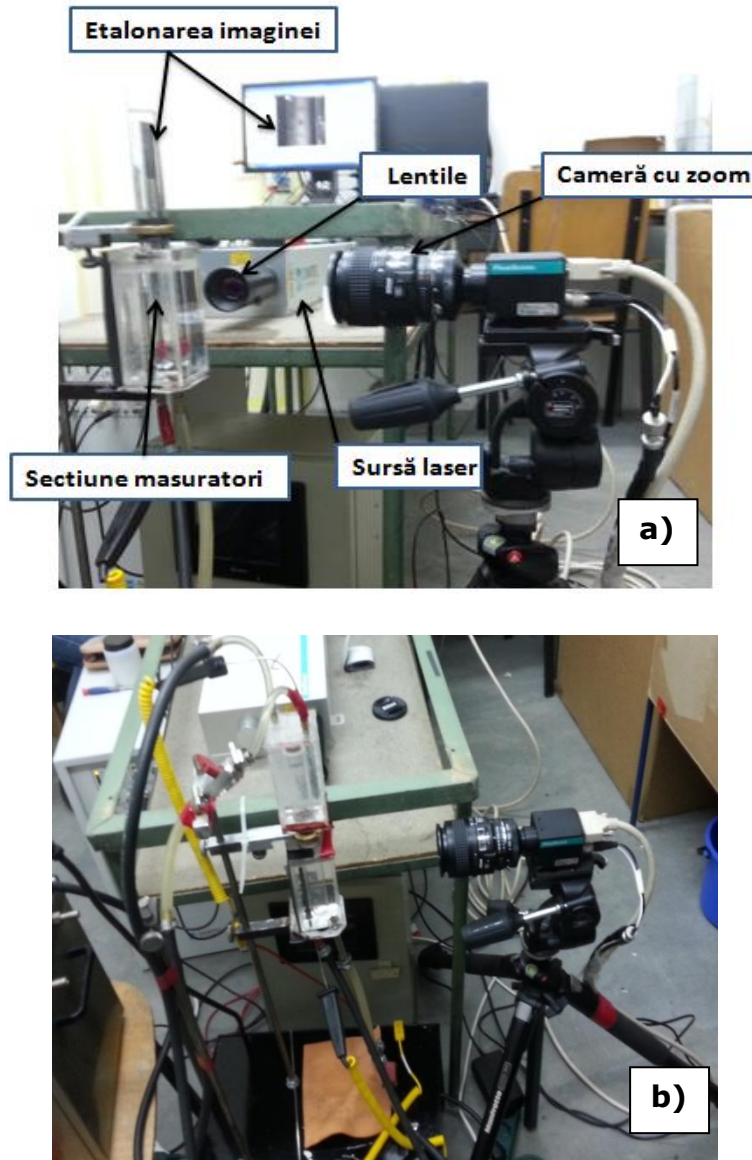


Figura 6.7. Montarea sistemului de măsură PIV în standul experimental: a) Pregătirea instalației și etalonarea imaginii, b) Măsurarea propriu-zisă

În figura 6.8 este reprezentat câmpul de viteze în zona de sus a autoclavei (zona de creștere a cristalelor) la gradientul de temperatură de $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ – $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Se poate observa faptul că viteza fluidului este maximă în mijlocul autoclavei și scade pe margine. Acest lucru se datorează fluxului de fluid care în partea de sus urcă pe mijloc și coboară pe margine datorită convecției termice. Viteza fluidului în zona de sus a autoclavei este cuprinsă între 0.010 m în cazul în care urcă și -0.0035 m în cazul în care coboară.

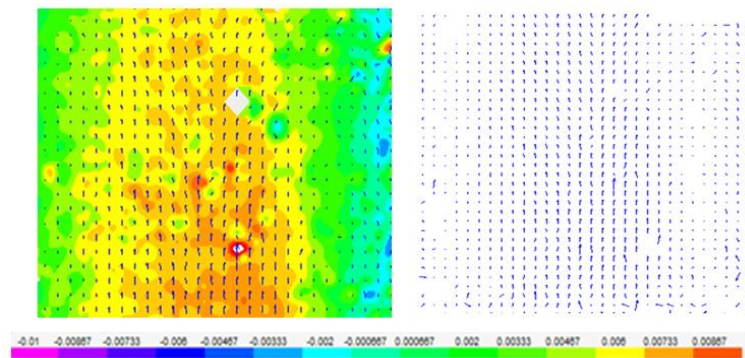


Figura 6.8. Câmpul de viteze în partea de sus a autoclavei la gradientul de temperatură $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ în partea de jos și $50 \text{ }^\circ\text{C}$ în partea de sus)

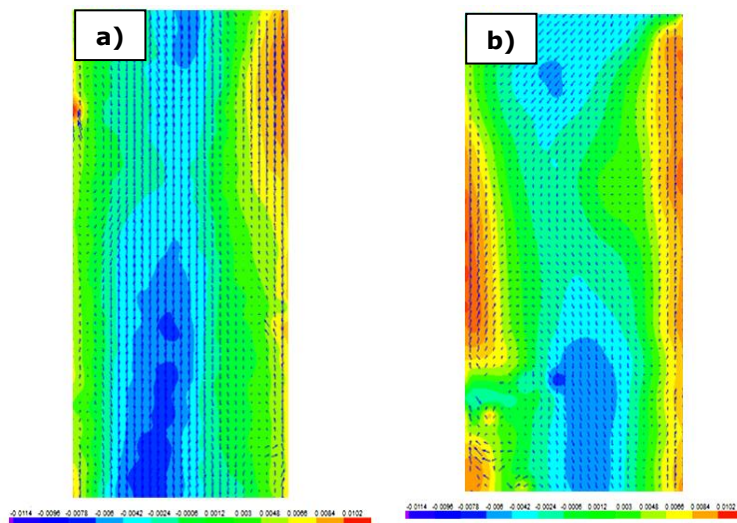


Figura 6.9. Câmpul de viteze în partea de jos a autoclavei la gradientul de temperatură $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ în partea de jos și $50 \text{ }^\circ\text{C}$ în partea de sus): a) prima măsurătoare, b) a doua măsurătoare

În figura 6.9 a și b, este prezentat câmpul de viteze în zona de jos a autoclavei (zona materialului nutritiv) la gradientul de temperatură de $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ – $50 \text{ }^\circ\text{C}$), în cazul în care se fac două măsurători în aceleași condiții doar la timp diferiți. Se observă faptul că fluxul de fluid coboară pe mijlocul autoclavei și urcă pe pereți. Luându-se în considerare curgerea fluidului funcție de timp se

constată faptul că nu este uniformă, uneori apar direcții diferite ale curgerii datorate diferenței de temperatură dintre cele două zone. Valoarea vitezei fluidului în zona de jos a autoclavei este cuprinsă între 0.009 m în cazul în care urcă și -0.004 m în cazul în care fluidul urcă.

6.3.2. Tehnica de măsură UDV

Metoda UDV (*Velocimetru Doppler cu Ultrasunete*) este bazată pe tehnica puls-ecou și permite vizualizarea profilului de viteză instantanee de-a lungul direcției de propagare a undei ultrasonice. Ea utilizează ecografia cu ultrasunete pulsate pentru a măsura profilul de viteză în interiorul lichidelor aflate în curgere. Aparatul cu ajutorul căruia s-au realizat măsurătorile de viteză în interiorul autoclavei se numește Velocimetrul cu ultrasunete Doppler DOP3010, prezentat în figura 6.10.



Figura 6.10. Velocimetrul DOP3010

Velocimetrul calculează și afișează în timp real profilul de date bazat pe analiza unui număr specificat de utilizator de volume (discuri) de măsură plasate concentric de-a lungul undei ultrasonice emise și recepționate de către un transducer (Figura 6.11).

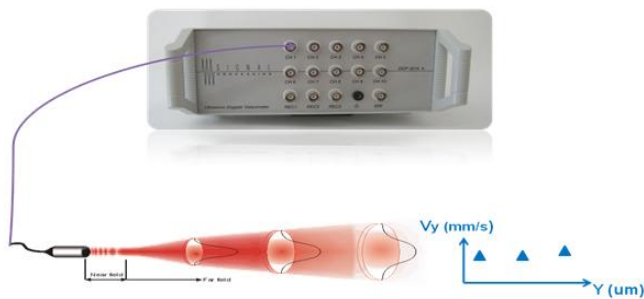


Figura 6.11. Volumele de măsură a proiecției vitezei de-a lungul pulsului de ultrasunete emis de către transducer

Prin folosirea mai multor canale (transducere), velocimetrul oferă informații în spațiu asupra câmpului de viteze. Timpul de măsură este de câteva milisecunde,

secvențial pentru mai multe canale (transducere). Velocimetrul dispune de un soft propriu ce operează în mediu XP, Vista sau Win 7, transferînd toate datele achiziționate printr-o interfață USB.

În tehnica Doppler cu ultrasunete pulsate, un emitor trimite în mod periodic un puls scurt de ultrasunete și un receptor colectează în mod continuu ecurile de la particulele care pot fi întâlnite în calea pulsului emis (particule ce reflectă undele ultrasonice deoarece au o impedanță acustică diferită de cea a mediului). Atât emițătorul cât și receptorul sunt conținute în transducer. Prin samplarea ecurilor recepționate la același timp relativ la emisia pulsurilor, deplasarea în poziție a particulelor (centrii de împrăștiere a ultrasunetelor) este detectată.

În cadrul măsurătorilor s-au realizat 1053 de profile axiale de valoare quasi-instantanee a compenentei verticale a vitezei. Fiecare profil este alcătuit din 200 de puncte experimentale distribuite de-a lungul celor 210 mm ai creuzetului din cuarț. În fiecare punct experimental este calculată viteza medie într-un volum cu lungimea/dimensiunea axială de 3.875 mm și dimensiunea laterală dată de divergența câmpului ultrasonic. Valoarea vitezei măsurate reprezintă o medie a vitezei particulelor în volum, timp de aproximativ 0.805 sec., realizată prin intermediul autocorelației semnalului de eco ultrasonic provenind de la același volum de măsura (de la 256 de pulsuri ultrasonice emise în 0.805 s). Totalizând timpii de achiziționare a unei valori instantanee (un profil complet în 0.805 sec.) rezultă o valoare medie a vitezei din media celor 1053 de profile realizată de-a lungul a 14 minute de curgere instabilă/variabilă.

În figura 6.12 este reprezentat profilul vitezelor atât experimental cât și prin modelare. Pentru modelare gradientul de temperatură este $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($56 \text{ }^\circ\text{C} - 50 \text{ }^\circ\text{C}$). Acest gradient de temperatură a fost ales deoarece datorită măsurătorilor efectuate în interiorul autoclavei prezentate în figura 6.4., diferența de temperatură între cele două zone este de $6 \text{ }^\circ\text{C}$. Profilul vitezei experimentale a fost constituit din două profile măsurate cu senzorul velocimetrului atât în partea de sus a autoclavei cât și în partea de jos a autoclavei. Gradientul de temperatura pentru măsurătorile vitezelor experimentale este $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C} - 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

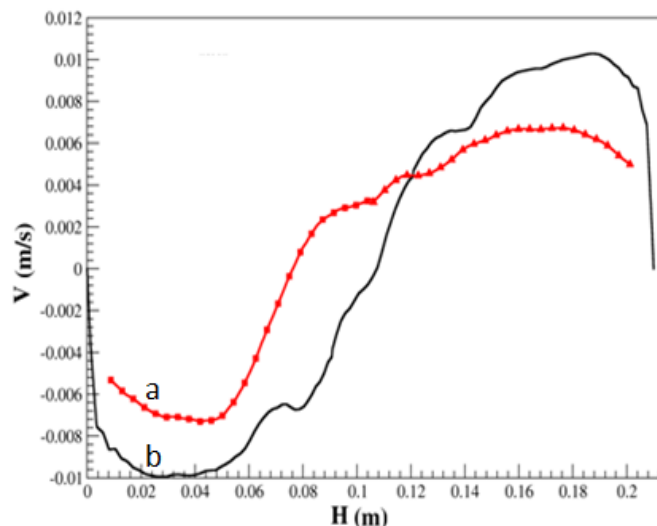


Figura 6.12. Câmpul de viteze la gradientul de temperatură a) $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($56 \text{ }^\circ\text{C} - 50 \text{ }^\circ\text{C}$) pentru modelare, b) $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C} - 50 \text{ }^\circ\text{C}$) pentru experiment

Se poate observa faptul că cele două profiluri ale vitezei, atât profilul vitezei experimental cât și prin modelare au aceeași alură, singura diferență fiind a valorii vitezei, deoarece în cazul profilului experimental calcularea vitezei s-a determinat pe un volum și de aceea intră în calcul și componenta negativă a vitezei atât în partea de jos cât și în partea de sus, față de simulare, unde valoarea vitezei s-a luat pe o dreaptă de pe mijlocul autoclavei Astfel, viteza obținută experimental este 0.007 m/s în partea de sus și 0.006 m/s în partea de jos. Viteza obținută prin modelarea pe calculator la $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ este 0.10 m/s în partea de jos și 0.11 m/s în partea de sus. În cazul în care se compară profilul vitezei obținut experimental cu cel obținut prin modelare la $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C} - 50 \text{ }^\circ\text{C}$), pentru ambele variante, conform figurii 6.13, se observă că, profilul celor două viteze este aproximativ identic, ca și în cazul precedent, astfel, viteza obținută experimental este 0.008 m/s în partea de sus și 0.007 m/s în partea de jos. Viteza obținută prin modelarea pe calculator la $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ este 0.12 m/s în partea de jos și 0.13 m/s în partea de sus

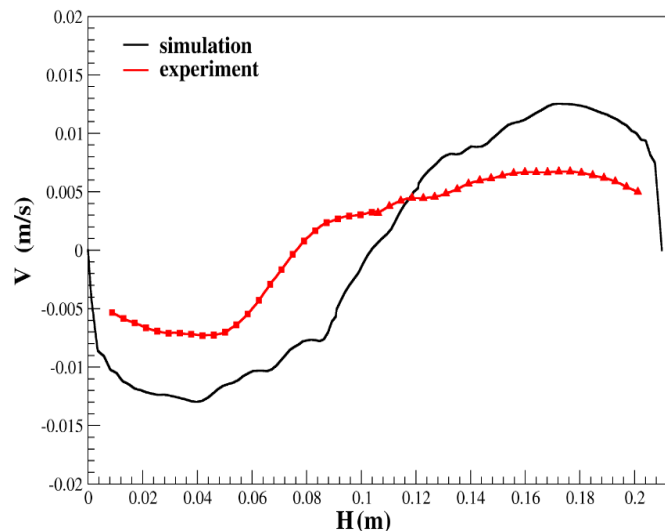


Figura 6.13. Câmpul de viteze la gradientul de temperatură $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ în partea de jos și $50 \text{ }^\circ\text{C}$ în partea de sus, a) experiment, b) modelare

6.4. Simularea numerică a vitezei și temperaturi cu ajutorul programului STHAMAS3D

Programul STHAMAS3D a fost dezvoltat la Institutul Fraunhofer IISB din Erlangen Germania. Este un software specializat cu ajutorul căruia se pot efectua simulări numerice tridimensionale dependente de timp pe o rețea numerică bloc - structurată neortogonală.

În STHAMAS3D sunt luate în considerare următoarele modele fizice validate prin experimente [225]:

- transportul de căldură prin conducție
- transportul de căldură prin convecție
- transportul difuziv și convectiv de substanță

Procedura de discretizare a STHAMAS3D este bazată pe metoda volumului finit metodă cunoscută ca fiind frecvent utilizată în rezolvarea de probleme de curgere a fluidului.

Calitatea simulărilor efectuate depinde în mare măsură și de alegerea rețelei de calcul. De aceea în STHAMAS3D s-a folosit o procedură de detectare a fazei astfel că la fiecare pas de timp rețeaua este deformată astfel încât interfața solid-lichid să corespundă întotdeauna temperaturii de solidificare. De asemenea, la pereți se realizează o îndesire a rețelei de calcul pentru a rezolva straturile limită.

Pentru descrierea curgerilor turbulente în STHAMAS3D se folosește o combinație între schema cu diferențe înainte (Upwind Difference Scheme - UDS) și schema cu diferențe centrate (Central Difference Scheme - CDS) pentru interpolarea fluxurilor convective. Folosind doar schema cu diferențe finite centrate nu se pot descrie fluctuațiile turbulente de frecvență mare. În schimb, neutilizarea CDS duce la suprimarea instabilităților mecanice din cauza difuziei numerice. De aceea, pentru a obține rezultate care să fie semnificative din punct de vedere fizic, pentru calculul fluxurilor convective s-a folosit un flux combinat între schema cu diferențe finite centrate și schema cu diferențe finite înainte [226]. Pentru corecțiile de presiune se aplică algoritmul SIMPLE, iar pentru rezolvarea integralelor de timp se utilizează metoda Euler implicită. STHAMAS3D a fost folosit cu succes pentru calcule dependente de timp atât pentru sisteme Bridgman [227] cât și Czochralski [226]. Mai recent STHAMAS3D și-a dovedit eficiența și pentru procesele de solidificare direcțională [228].

Pentru modelarea numerică a fluxului de fluid și a distribuției temperaturii cu ajutorul programului STHAMAS3D s-a utilizat un model 2D conform figurii 6.14, iar condițiile la limită sunt prezentate în tabelul 6.4.

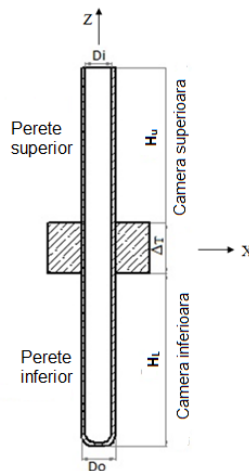


Figura 6.14. Schema de domeniu și limitele pentru modelarea numerică: (modelul 2D)

Simularile au fost efectuate pe o perioadă de timp de 630 secunde, iar temperatura exterioară sistemului de măsură a fost considerată 24°C . Pentru modelarea numerică a curgerii fluidului și transferului de căldură s-au utilizat ecuațiile Navier – Stoker și anume : ecuația de continuitate, ecuația momentului și ecuația energiei.

Din măsurătorile experimentale ale temperaturii fluidului, s-a observat faptul că diferența de temperatură între peretele interior al autoclavei și axa de simetrie (zona intermediară sau zona de mijloc) a acesteia variază cu aproximativ 2°C . Această temperatură scade cu cât se apropie mai mult de zona intermediară (zona de mijloc), deoarece vitezele de curgere sunt mai mari în aceea zonă. H. Li și coautorii (2007), au studiat curgerea de fluide și transferul de caldură din interiorul autoclavelor, punându-se condiția ca zona inferioară să fie stabilă, neexistând astfel fluctuații ale vitezei de curgere și a temperaturii [109].

 Tabelul.6.4. Condiții la limită

Suprafața		Condiții la limită
Camera inferioară	H_L	constant T_L
Camera superioară	H_U	constant T_U
Zona mijloc	Δ_T	adiabatic
Partea de sus		adabatic
Partea de jos		adiabatic

În figura 6.15 a, b, c, d, e, este prezentat profilul distribuției temperaturii în interiorul autoclavei utilizând cinci gradienti de temperatură diferiți. În partea de sus a autoclavei se menține constantă temperatura autoclavei la valoarea de 50°C , iar în partea de jos a autoclavei temperatura variază de la 56°C , 60°C , 70°C , 80°C , 90°C . S-a observat că și în cazul modelării numerice, temperatura din interiorul autoclavei variază cu aproximativ 2°C , între peretele autoclavei și temperatura fluidului din interior pentru primele trei cazuri 6.15 a, b și c, iar în cazul în care gradientul de temperatură este mai mare de $\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$, diferența de temperatură crește până la apovimativ 4°C (figura 6.15 d) și 6°C pentru un gradient de temperatura de $\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$ (figura 6.15 e). Aceste valori ale temperaturii sunt constatate în partea de jos a autoclavei. În partea de sus a autoclavei, în zona germenilor temperatura crește foarte mult cu creșterea gradientului de temperatură și anume: până la valoarea de $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$, temperatura scade cu aproximativ $2 - 3^{\circ}\text{C}$ (figura 6.15 a, b și c), iar în cazul în care gradientul de temperatură este de $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ temperatura în interiorul autoclavei este de 5°C (figura 6.15 d) și respectiv $7 - 8^{\circ}\text{C}$ pentru $\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$ (figura 6.15 e).

Distribuția profilului temperaturii este în concordanță cu profilul vitezei, datorită transferului de caldură se generează un jet de fluid în regiunea de mijloc care pătrunde în zona superioară a autoclavei (figura 6.16 a, b, c, d, e). Viteza fluxului de fluid arată de asemenea fluctuații ca și în cazul măsurătorilor experimentale PIV. Aproape de peretele lateral al zonei superioare există un curent descendent care coboară până în zona inferioară a autoclavei. Se poate observa faptul că, la gradienti mici de temperatura, dimensiunea jetului de fluid care urcă este mică, iar cu creșterea gradientului de temperatură jetul de fluid urcă pe aproape toată suprafața autoclavei. Viteza fluidului în partea de sus a autoclavei crește cu creșterea gradientului de temperatură. De la 0.010 m/s pentru $\Delta T = 6^{\circ}\text{C}$, la 0.022 m/s pentru $\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$.

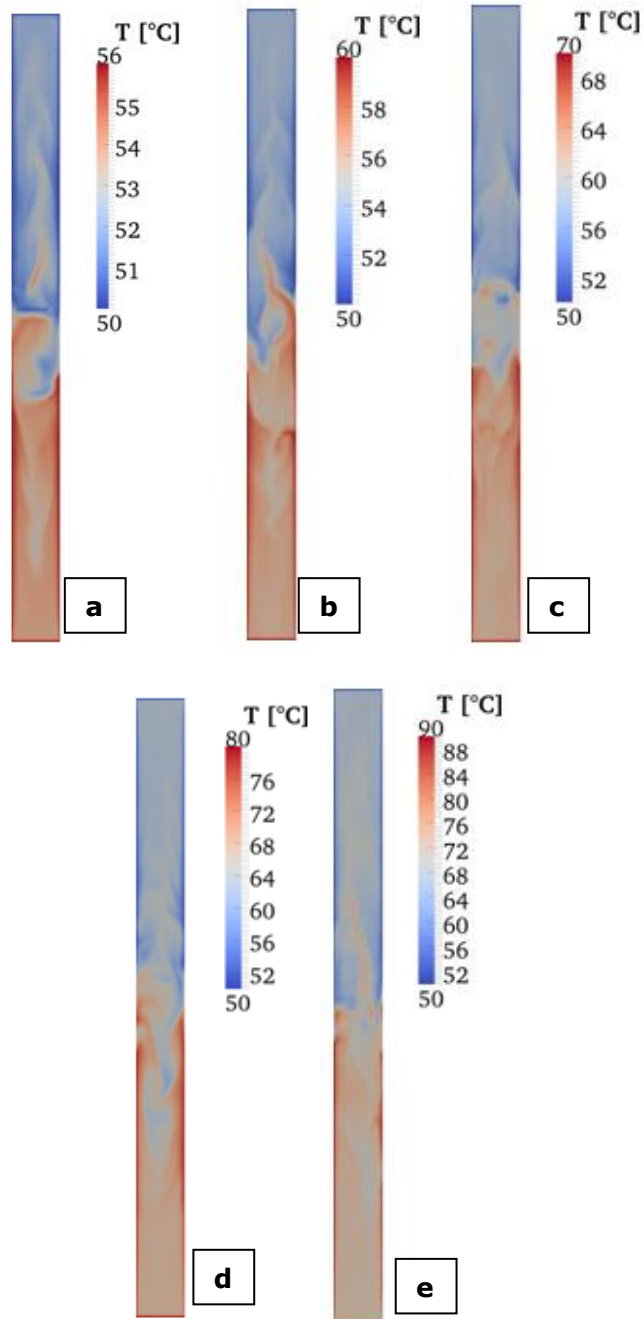
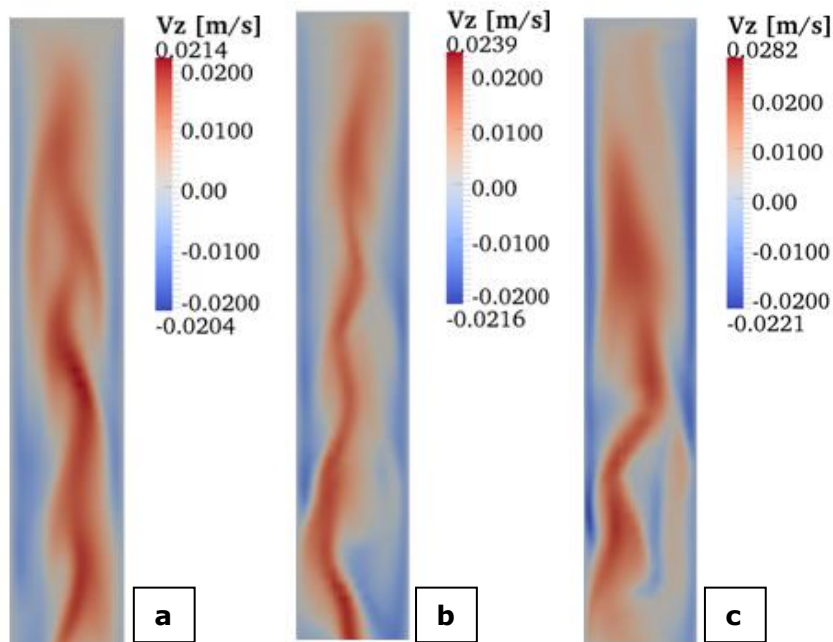


Figura 6.15. Profilul distribuției temperaturii în interiorul autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$

Viteza maximă a jetului de fluid este în zona centrală a autoclavei și spre zona peretelui interior. Aceste valori ale vitezei sunt determinate la un moment de timp dat. În cazul mediatizării valorii vitezei în partea de sus a autoclavei la $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ este 0.010 m/s , și 0.022 m/s pentru $\Delta T = 40^\circ\text{C}$.

În cazul în care jetul de fluid coboară în zona inferioară a autoclavei (figura 6.17 a, b, c, d, e), viteza fluidului este mult mai mică față de viteza fluidului care urcă. În cazul mediatizării valorii vitezei în partea de jos a autoclavei la $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ este 0.008 m/s , și 0.020 m/s pentru $\Delta T = 40^\circ\text{C}$. Valorile obținute după modelarea numerică sunt în concordanță cu valorile obținute experimental atât prin metoda PIV cât și prin metoda UDV. Graficele profilului distribuției vitezei în interiorul autoclavei la diferiți gradienti de temperatură, $\Delta T = 6^\circ\text{C}$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, $\Delta T = 20^\circ\text{C}$, $\Delta T = 30^\circ\text{C}$, $\Delta T = 40^\circ\text{C}$, sunt prezentate în figura 6.18. Această observație a faptului că, viteza fluidului este mai mare în zona superioară a autoclavei față de zona inferioară a fost relatată și de către Chatterjee și coautorii [111].



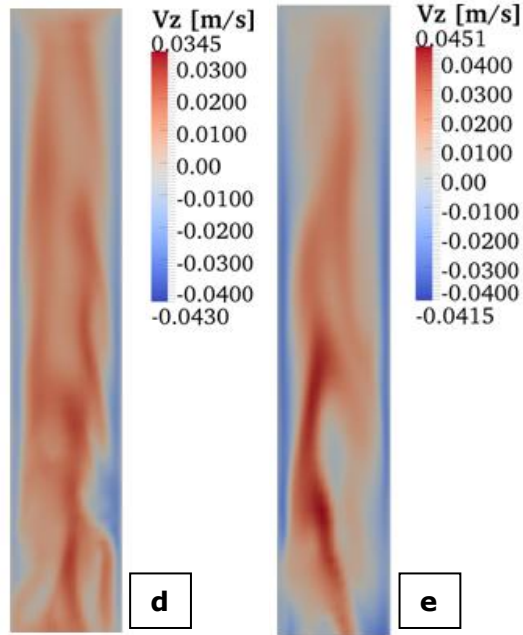
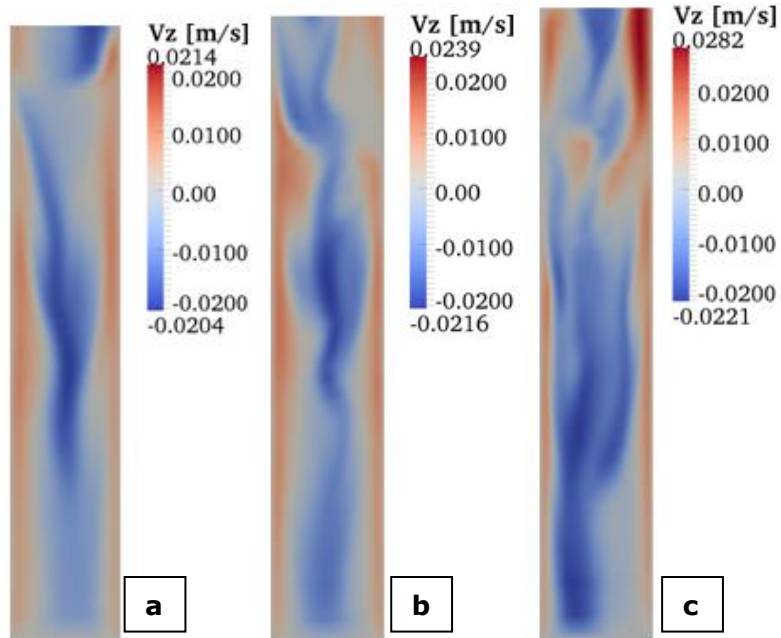


Figura 6.16. Profilul distribuției vitezei în partea de sus a autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $\Delta T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, e) $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$



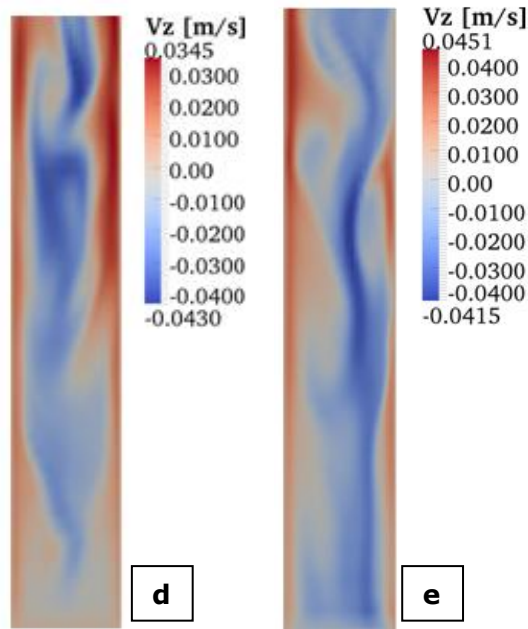


Figura 6.17. Profilul distribuției vitezei în partea de jos a autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $\Delta T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, e) $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

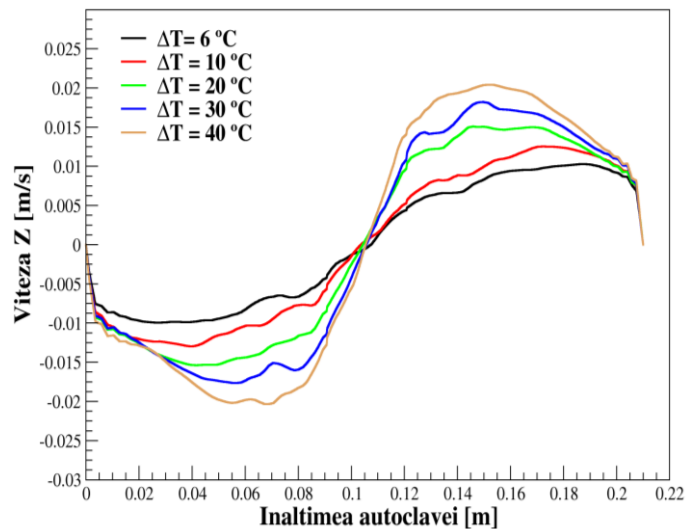


Figura 6.18. Media profilului distribuției vitezei în interiorul autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $\Delta T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, e) $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Pentru a observa mai bine fluxul de fluid din interiorul autoclavei atât în zona superioară cât și în zona inferioară s-a reprezentat sub formă de vectori profilul curgerilor din modelarea numerică. În zona superioară (figura 6.19) se observă că

fluxul de fluid are o formă liniară la gradienti mici de temperatură ($\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cu creșterea gradientului de temperatură forma jetului de fluid începe să aibă mai multe forme, având tendința în unele locuri să se formeze turbulențe. În zona inferioară (figura 6.20), se observă că, fluxul coboară liniar pe partea din mijloc a autoclavei la valori mici ale gradientului de temperatură ($\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$), după care, forma fluxului începe să devină haotică. La gradientul de temperatură ($\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), se observă faptul că fluidul care urcă pe margine în unele locuri este întors înapoi de fluxul de fluid care coboară cu viteză mare din zona superioară.

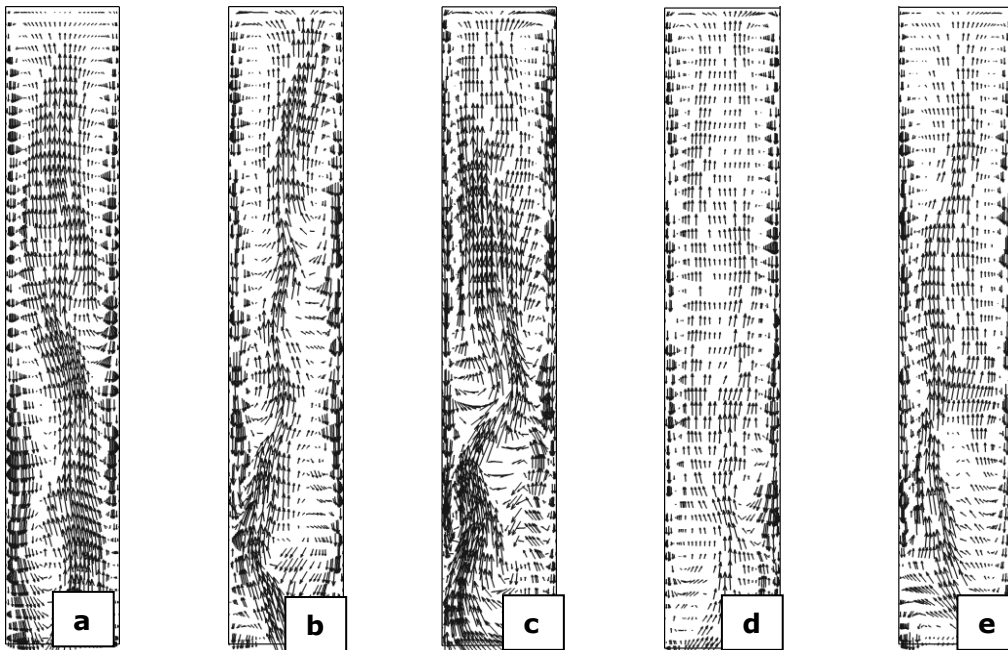


Figura 6.19. Structura fluxului de fluid în zona superioară a autoclavei la diferiți gradienti de temperatură : a) $\Delta T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T = 40$

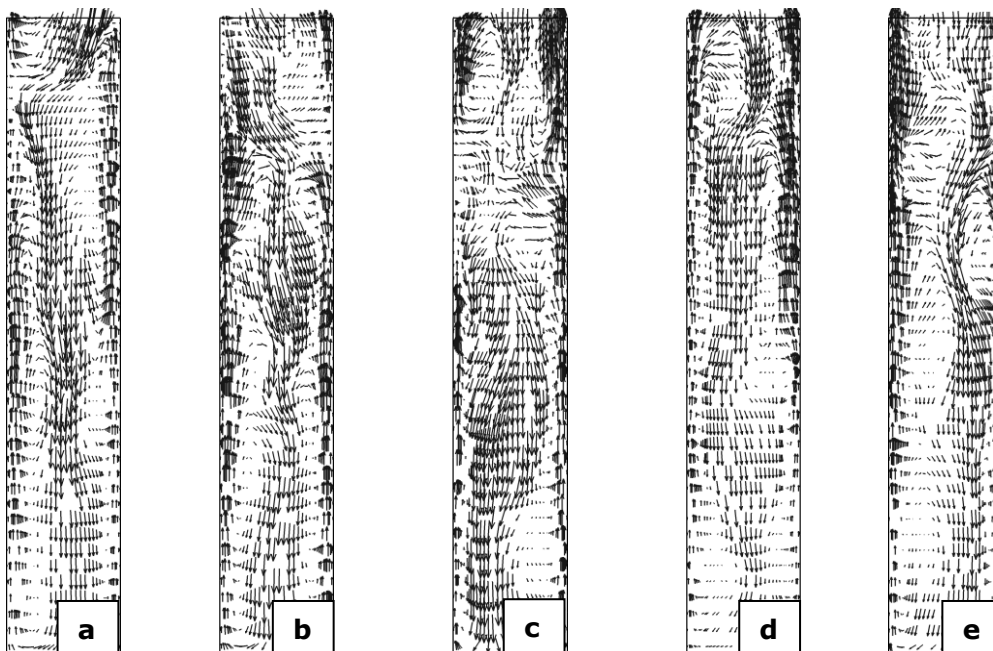


Figura 6.20. Structura fluxului de fluid în zona inferioară a autoclavei la diferiți gradienti de temperatura : a) $\Delta T=6\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

6.5. Analiza termică și structurală pentru o autoclavă folosită în sinteza hidrotermală în condiții supercritice

6.5.1. Introducere

Cristalele piezoelectrice sunt utilizate în controlul frecvenței și a dispozitivelor cu unde acustice iar calitatea lor determină performanțele acestor dispozitive [103, 229]. Creșterea hidrotermală este o metodă preferată pentru creșterea de cristale de înaltă calitate unică pentru anumite tipuri de cristale, ca de exemplu cuarț sau fosfat de aluminiu formă alfa. Cele mai multe dintre cristale piezoelectrice sunt obținute prin tehnica de creștere hidrotermală, care are loc într-o autoclavă din oțel cu foarte bune caracteristici mecanice și chimice utilizată la temperaturi ridicate (în jurul valorii de 400°C) și presiune ridicată ($< 3000\text{bar}$) [229]. În condiții supercritice, peste temperatura critică a apei de 374°C și presiunea de $22,1\text{MPa}$, proprietățile de solvent pentru mulți compuși, cum ar fi constantă dielectrică și solubilitatea, se schimbă dramatic [230]. Există însă o mulțime de materiale obținute la temperaturi și presiuni ridicate, cum ar fi : TiO_2

[231], SiO_2 dopat cu Sn [232], CoFe_2O_4 [233], BaTiO_3 [234]. Materialele termoelectrice cu structură delafossitică cum ar fi CuAlO_2 [150] au fost obținute prin metoda hidrotermală la presiuni și temperaturi ridicate. Avantajul lor constă în temperatura de reacție relativ mică ($< 400\text{ }^\circ\text{C}$), în comparație cu obținerea lor prin metoda soluției solide ($1100\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h sau mai mult). Pentru creșterea de monocristale, interiorul incintei autoclavei este de obicei despartit de o șicană cu deschiderea variind de la 2% la 20%, în două zone [108]. În funcție de natura materialului obținut, în partea inferioară a autoclavei temperatura este menținută la o valoare mare, bine stabilită pentru solubilizarea materiei prime și formarea nutrientului, iar în partea superioară unde temperatura este mai mică, se află germeii pe care se dezvoltă cristalul. Datorită faptului că se lucrează peste temperatura critică a apei, întreg volumul interior al autoclavei este plin cu soluția mineralizatoare sub presiune, iar datorită gradientului de temperatură se formează curenți de lichid ascendenți care, prin convecție liberă, transportă nutrientul în zona superioară unde se află germeii favorizând creșterea cristalului prin precipitarea nutrientului din soluția suprasaturată la suprafața acestora.

În cazul de față, temperatura este aceeași în tot volumul autoclavei deoarece am utilizat pentru a obține materiale termoelectrice cu structură delafossitică de tip CuCrO_2 . În acest subcapitol se prezintă o analiză numerică a stării de tensiune și deformație a unei autoclave folosite pentru sinteza hidrotermală. Analiza numerică a fost realizată pentru parametri de operare a autoclavei, presiunea între 100 - 250 MPa și temperatura între 300 - 500 $^\circ\text{C}$

6.5.2. Analiza numerică a autoclavei

Analiza numerică [235] a fost realizată cu ajutorul programului Ansys 12, program de analiză cu elemente finite. Modelul 3D al autoclavei a fost realizat în programul SolidWorks respectând dimensiunile și condițiile de execuție a modelului real. Dimensiunile autoclavei sunt prezentate în tabelul 6.5. În figura 6.21. se prezintă modelul fizic al autoclavei folosită pentru acest experiment, această autoclavă este, de asemenea, utilizată în simularea numerică.

Tabelul 6.5. Dimensiunile autoclavei

Parametrii		Dimensiune [mm]
Diametrul interior	D_o	25
Diametrul exterior	D_I	80
Înălțime	H_{total}	430

Numărul de elemente finite utilizate în discretizarea modelului 3D a fost de 147.316 iar numărul de noduri a fost 219.405. Tipul de elemente utilizate pentru analiza numerică au fost elemente de tip Solid 187 definit prin 10 noduri având fiecare nod câte 3 grade de libertate pe direcție x, y și z. Elementul are plasticitate, hyperelasticitate, fluaaj, rigidizare la stres, și capacități mari de efort [236]. S-au utilizat elemente având dimensiunea de 5 mm ca urmare a unui studiu de convergență a soluției. Exemplu privind discretizarea modelului este prezentat în figura 6.22.

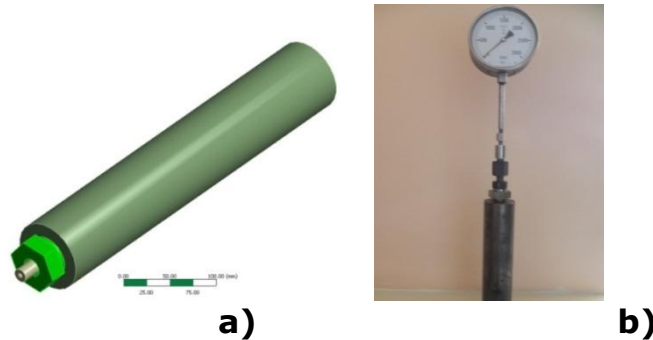


Figura 6.21. Autoclava hidrotermală : a) Modelul autoclavei 3D CAD, b) Modelul autoclavei de lucru

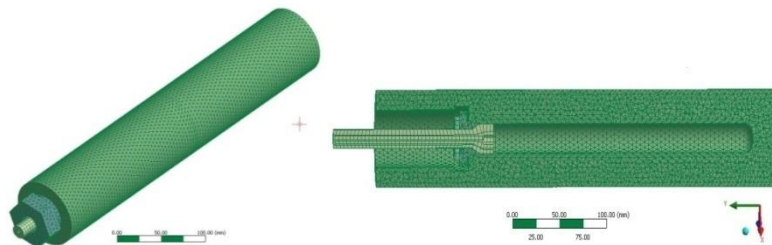


Figura 6.22. Modelul discretizat al autoclavei

Materialul din care este realizată autoclava este un oțel inoxidabil cu denumirea X2NiCr25-21 conform standardului DIN 17006 având următoarele caracteristici prezentate în tabelul 6.6 [237].

Tabelul 6.6. Proprietățile materialului X2NiCr25-21(12NiCr250)

Carbon [%]	0.25	Densitate [g/cm³]	8.00
Crom [%]	24-26	Duritate Brinell	170
Fier [%]	48-53	Rezistență la rupere [Mpa]	655
Mangan [%]	2	Limită de curgere [MPa]	275
Nichel [%]	19-22	Elongația [%]	45
Fosfor [%]	0.045	Modulul de elasticitate [GPa]	200
Siliciu [%]	1.5	Căldura specifică [J/g-°C]	0.500
Sulf [%]	0.030	Conductivitatea termică [W/m-K]	14.2

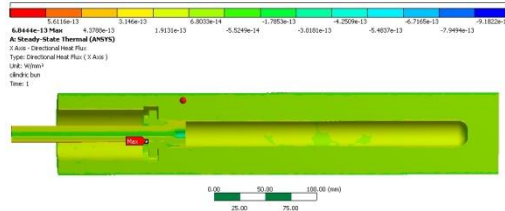


Figura 6.23. Direcția fluxului de căldură pe direcția X la 300°C [W/mm²]

Pentru analiza structurală s-a importat temperatura în urma analizei termice pentru întreaga autoclavă, simulând condițiile reale de funcționare. (figura 6.23). Ca și condiții la limită impuse în analiza structurală, a mai fost impusă presiunea din interiorul autoclavei determinată prin măsurarea cu ajutorul manometrului fixat la capătul autoclavei. După cum se poate observa în figura 3D (figura 6.24. a) un rol important în asigurarea etanșeității îi constituie garnitura.

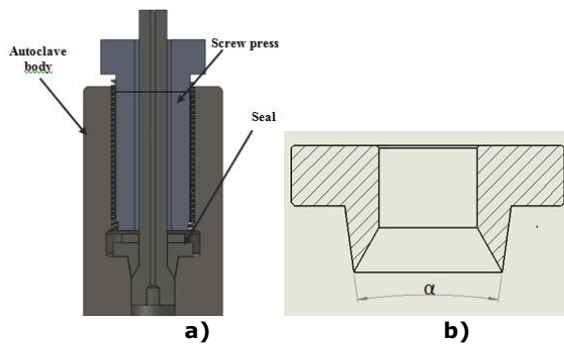


Figura 6. 24. Componentele autoclavei : a) Secțiune în autoclavă, b) Desenul 2D a autoclavei

Am realizat analize termico-structurale pentru 2 configurații ale garniturii ($\alpha = 10^\circ, 15^\circ$) prezentată în detaliu în figura 6.23 b, în vederea obținerii câmpului de tensiuni, respectiv a zonelor de solicitare maximă. În figurile 6.25, 6.26, 6.27 se prezintă tensiunea echivalentă maximă, deformația radială, tensiunea radială și circumferențială.

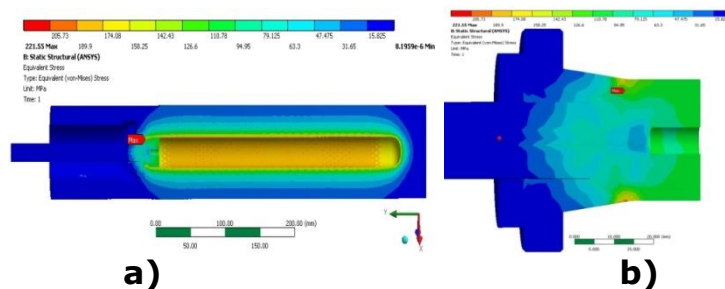


Figura 6.25. Tesiunile echivalente maxime [MPa] : a) Corpul autoclavei, b) Detaliu

6.5. Analiza termică și structurală pentru o autoclavă 149

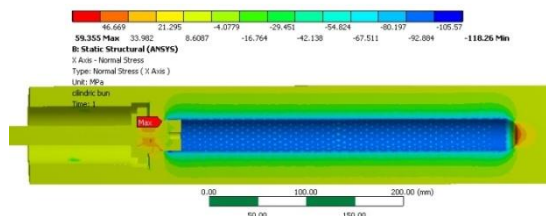


Figura 6.26. Tensiunea radială [MPa]

În figurile 6.25, 6.26 se observă că valorile maxime ale tensiunilor sunt atinse în zona de contact dintre garnitură și piston. Valorile maxime fiind de 221.55 MPa pentru tensiunea echivalentă și 59.355 MPa pentru tensiunea radială, valori apropiate de limita de curgere a materialului 275 MPa. În cazul tensiunii radiale se observă ca și punct de maxim și fundul autoclavei.

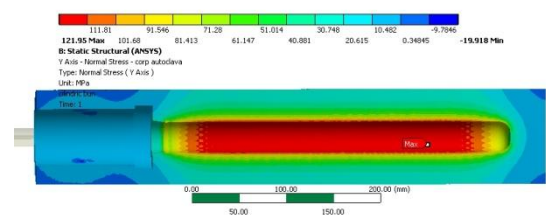


Figura 6.27. Tensiunea circumferențială [MPa]

În cazul unei analize 3D se calculează starea de tensiune 3D pe baza exponențelor normale și de forfecare. Foarte frecvent starea de tensiuni se exprimă pe baza tensiunilor echivalente von Mises [238].

$$\sigma_e = \left[\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{2} \right]^{1/2} \quad (6.3)$$

În cazul tensiunii circumferențiale conform figurii 6.27 se observă că tensiunile maxime sunt atinse în interiorul autoclavei la contactul dintre fluid și corpul autoclavei. Valoarea maximă a tensiunii fiind de 121.95 MPa.

În urma analizei numerice s-a determinat și valoarea deformației pe suprafața garniturii de etansare prezentată în figura 6.28 pentru presiunea de lucru de 100 MPa și temperatura de 300°C.

Deformațiile maxime apar în zona de contact dintre saibă și suprafața garniturii lucru validat și în condițiile reale de lucru. Deformația maximă atingând valoarea de 1.5 mm.

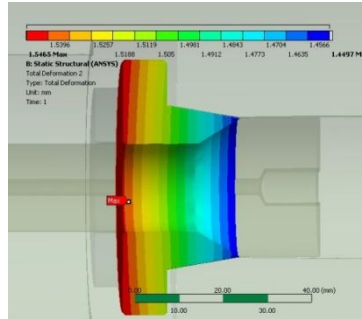


Figure 6.28. Deformațiile totale asupra garniturii la unghiul $\alpha = 10^\circ$ [mm]

6.5.3. Rezultate și discuții

În urma analizelor numerice realizate pentru temperaturile de 400°C, 500°C și presiunea între 100 - 250 MPa, s-a reprezentat grafic influența presiunii la temperaturile analizate, asupra tensiunii echivalente maxime conform figurii 6.29. Se observă că, odată cu creșterea presiunii la temperatura de 400°C, tensiunea crește, atingând valoarea de 700 MPa. În cazul temperaturii de 500°C valoarea tensiunii atinge valoarea de 275 MPa, la presiunea de 1000 bar, iar odată cu creșterea presiunii valoarea tensiunii atinge aproape aceleași valori ca și în cazul temperaturii de 400°C.

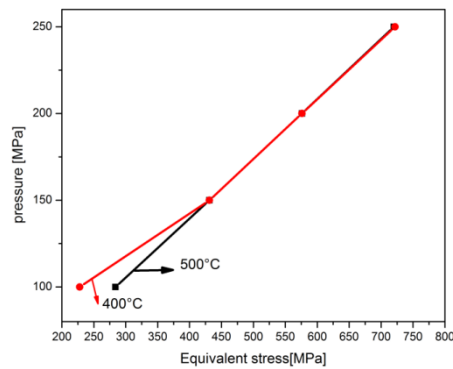


Figura 6.29. Rezultatele tensiunii echivalente funcție de presiunea de lucru la temperatura de 400°C și 500°C

Din figura 6.30 se observă în urma analizelor numerice la temperatura de 400°C, creșterea tensiunilor radiale odată cu creșterea presiunii de lucru atingând valoarea maximă de 275 MPa.

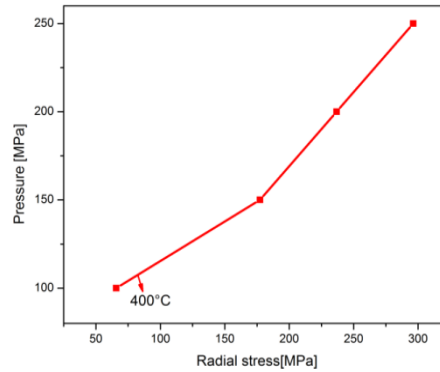


Figura 3.30. Rezultatele tensiunii radiale în funcție de presiunea de lucru la temperatura de 400°C

Prin modificarea unghiului garniturii $\alpha = 10^\circ$ și $\alpha = 15^\circ$ care realizează etanșeitatea, s-au determinat tensiunile care apar în autoclavă, tensiunile maxime obținute la contactul garnitură – corp autoclavă, la o valoare a temperaturii de 300°C și presiuni variind între 100 - 250 MPa. În urma rezultatelor obținute s-au reprezentat curbele de variație ale tensiunii echivalente în funcție de presiune și unghiul de înclinare a garniturii. Se observă din figura 6.31 că tensiunea crește în funcție de unghiul garniturii și presiunea de lucru, iar în cazul unghiului $\alpha = 15^\circ$ tensiunea crește liniar. Se poate spune că unghiul de înclinare influențează etanșeitatea sistemului, influențând tensiunile maxime.

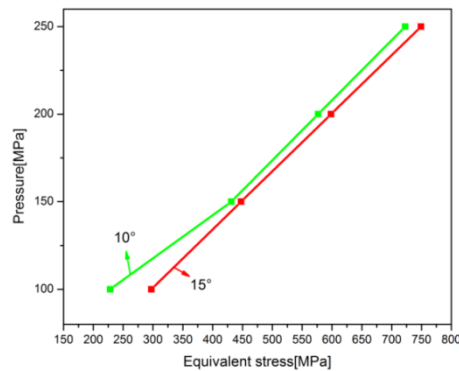


Figura 6.31. Rezultatele tensiunilor radiale în funcție de presiunea de lucru la diferite unghiuri de înclinare a șicanei.

6.6. Concluzii

Am realizat instalația pentru simularea proceselor de curgere de fluide și transferul de căldură în interiorul autoclavelor pentru creșterea de cristale prin metoda hidrotermală.

Am determinat experimental temperatura din interiorul recipientului la diferiți gradienti, utilizând o șicană pentru a uniformiza fluxul de fluid, observându-se

faptul că, diferența de temperatură când se utilizează un gradient $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, este de $6 \text{ }^\circ\text{C}$, iar când gradientul este de $\Delta T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura din interior este de $14 \text{ }^\circ\text{C}$. În cazul simulării cu ajutorul programului STAMAS3D, distribuția profilului temperaturii este în concordanță cu măsurătorile obținute experimental,

Am determinat viteza fluidului atât pe cale experimentală utilizând două tipuri de măsurători (PIV, UDV), cât și modelarea pe calculator a datelor obținute experimental. Astfel, viteza obținută experimental este 0.007 m/s în partea de sus și 0.006 m/s în partea de jos. Viteza obținută prin modelarea pe calculator la $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ este 0.10 m/s în partea de jos și 0.11 m/s în partea de sus.

S-a observat, studiind profilul vitezei, că, datorită transferului de căldură, se generează un jet de fluid în zona mediană care urcă spre zona superioară a autoclavei și coboară pe pârreții acesteia, iar în apropierea peretelui lateral al zonei superioare se formează un curent descendent care coboară până în zona inferioară a autoclavei. La gradienti mici de temperatură, volumul jetului de fluid care urcă este mic, iar cu creșterea gradientului de temperatură jetul de fluid urcă pe aproape toată suprafața autoclavei

Am studiat analiza termico-structurală a unei autoclave având ca parametri de lucru presiunea variind între 100 și 250 MPa și temperatura între $300 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Din diagramele efectuate în urma simulării numerice cu ajutorul programului ANSYS se poate observa influența presiunii și temperaturii asupra comportării mecanice a autoclavei.

Tensiunile maxime apar în zona de contact între garnitură și corpul autoclavei, acestea încadrându-se în limita de curgere a materialului. La modificarea unghiului de înclinare a garniturii care realizează etansarea, se observă o modificare a tensiunilor. Deformațiile maxime rezultate în urma simulărilor numerice la diferite temperaturi și presiuni relevă faptul ca acestea apar în garnitura de etansare.

Acest studiu ofera posibilitate analizei diferitelor configurații de garniturii precum și sollicitările care apar în momentul operării. În urma analizei se constată că dacă se depășește valoarea presiunii de 250 MPa se ating valori mari ale tensiunilor cauzând o posibilă cedare în exploatare a autoclavei, sau nerealizarea etanșității datorită pierderilor de presiune care pot să apară.

CAPITOLUL VIII

CONCLUZII FINALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

7.1. Concluzii finale

Cercetările efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de materiale termoelectrice cu structură delafossitică $3R - 2H - CuCrO_2$, atât nano cât și micro cristaline. Studiile teoretice și experimentale s-au axat pe dezvoltarea metodei hidrotermale pentru aceste tipuri de materiale și îmbunătățirea proprietăților termoelectrice.

Sinteza hidrotermală și caracterizarea morfologică și structurală a compusului $CuCrO_2$

- Am obținut pentru prima dată nanocristale de tipul $2H - CuCrO_2$ cu structură delafossitică prin metoda hidrotermală.
- De asemenea am obținut compusi de tipul $3R - CuCrO_2$ de dimensiune nanometrică și micrometrică prin metoda hidrotermală.
- Am elaborat pentru prima dată diagramele de stabilitate ale sistemului $Cu - Cr - Na - H_2O$ în domeniul de temperatură $180 - 250$ °C.
- Studiul sistemului $Cu - Cr - Na - H_2O$ a fost extins și pentru temperaturi și presiuni ridicate (420 °C, 1300 bar).
- Materialele cu structură delafossitică obținute prin metoda hidrotermală au fost analizate din punct de vedere structural, optic și electric, confirmând astfel puritatea fazei delafossitice, rezultatele obținute fiind în concordanță cu literatura de specialitate.
- Am realizat un studiu asupra stabilității termice a compusului $3R - CuCrO_2$ nanocristalin în aer, obținut prin metoda hidrotermală fiind investigat prin tratamentul de recoacere, difracție de raze X, FT-IR, spectroscopie de raze X (XPS) și analiză termogravimetrică (TG).
- Materialul își păstrează proprietățile nanometrice până la temperatură de 400 °C, ceea ce ar putea fi interesante atât pentru aplicațiile tehnice cât și pentru teoria clasică

- Studiul comparativ al proprietăților electrice pentru cele 3 tipuri de materiale 3R - CuCrO_2 - 250 °C, 3R - CuCrO_2 - 420 °C, 2H - CuCrO_2 - 200 °C, au arătat că faza 2H are o conductivitate electrică mult mai bună decât celelalte.

Sinteza hidrotermală și caracterizarea morfologică și structurală a clasei de material de tipul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$

În vederea îmbunătățirii proprietăților electrice a compusului CuCrO_2 cu structură delafossitică, s-a elaborat un studiu asupra efectului substituției poziției B cu cationi divalenți.

Substituția cu Ni^{2+} a poziției Cr, în structura delafossitică 3R - CuCrO_2 a pus în evidență următoarele:

- Am obținut nanocristale de tipul 3R - $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$), prin metoda hidrotermală.
- Analiza proprietăților structurale, optice și electrice, a confirmat puritatea fazei cristaline și faptul benefic asupra conductivității electrice și optice (conductivitatea electrică a crescut cu 64 % față de materialul pur iar banda interzisă a crescut de la 3.04 eV pentru ($x = 0$) la 3.1 eV pentru ($x = 0.04$))
- Stabilitatea termică a compusului 3R - $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, crește cu până la 50 % comparativ cu compusul pur.

Sinteza hidrotermală și caracterizarea morfologică și structurală a clasei de material de tipul $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

Substituția cu Co^{2+} a poziției Cr, în structura delafossitică 3R - CuCrO_2 a pus în evidență următoarele:

- Am obținut nanocristale non-stoichiometrice de tipul: $\text{Cu}_{0.82}^{1+}\text{Cu}_{0.18}^{2+}\text{Cr}_{0.81}^{3+}\text{Cr}_{0.19}^{6+}\text{O}_{2+0.375}$ ($x = 0$), $\text{Cu}_{0.14}^{2+}\text{Cr}_{0.77}^{3+}\text{Cr}_{0.21}^{6+}\text{Co}_{0.006}^{2+}\text{Co}_{0.014}^{3+}\text{O}_{2+0.385}$ ($x=0.02$)
- Analiza proprietăților structurale, optice și electrice a fazei 3R - $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, pentru a confirma puritatea fazei 3R.
- Îmbunătățirea conductivității electrice și a proprietăților optice se datorează substituției cu Co^{2+} (conductivitatea electrică a crescut cu 55 % iar banda interzisă a crescut de la 2.99 eV pentru ($x = 0$) la 3.04 eV pentru $x = 0.02$)
- Corelarea rezultatelor tuturor analizelor efectuate, s-a propus un mecanism ce stă la baza tuturor proprietăților fizico-chimice ale nanocristalelor non-stoichiometrice cu structura delafossitică de tipul 3R.

- Propunerea unui mecanism de siteză hidrotermală a nanocristalelor stoichiometrice
- Oxigenul din structura deafossitică non-stoichiometrică se datorează numai condițiilor hidrotermale specifice (temperatură, presiune, bazicitatea soluției).
- Prezentul studiu a demonstrat faptul că metoda hidrotermală ar putea fi o modalitate foarte simplă de a obține nanocristale cu structură deafossitică non-stoichiometrică având o cantitate mare de oxygen

Simularea procesului de curgere a fluidului și transferul de căldură în interiorul autoclavelor pentru creșterea de cristale

- Am realizat instalația pentru simularea proceselor de curgere de fluide și transferul de căldură în interiorul autoclavelor pentru creșterea de cristale prin metoda hidrotermală.
- Am determinat experimental temperatura din interiorul recipientului la diferiți gradienti, utilizând o șicană pentru a uniformiza fluxul de fluid .
- Am observat faptul că, diferența de temperatură când se utilizează un gradient $\Delta T = 10$ °C, este de 6 °C, iar când gradientul este de $\Delta T = 30$ °C, temperatura din interior este de 14 °C. În cazul simulării cu ajutorul programului STAMAS3D, distribuția profilului temperaturii este în concordanță cu măsurătorile obținute experimental.
- Am determinat viteza fluidului atât pe cale experimentală utilizând două tipuri de măsurători (PIV, UDV), cât și modelarea pe calculator a datelor obținute experimental. Astfel, viteza obținută experimental este 0.007 m/s în partea de sus și 0.006 m/s în partea de jos. Viteza obținută prin modelarea pe calculator la $\Delta T = 6$ °C este 0.10 m/s în partea de jos și 0.11 m/s în partea de sus.
- S-a observat, studiind profilul vitezei, că, datorită transferului de căldură, se generează un jet de fluid în zona mediană care urcă spre zona superioară a autoclavei și coboară pe pereții acesteia, iar în apropierea peretelui lateral al zonei superioare se formează un curent descendent care coboară până în zona inferioară a autoclavei. La gradienti mici de temperatură, volumul jetului de fluid care urcă este mic, iar cu creșterea gradientului de temperatură jetul de fluid urcă pe aproape toată suprafața autoclavei
- Am studiat analiza termico-structurală a unei autoclave având ca parametri de lucru presiunea variind între 100 și 250 MPa și temperatura între 300 - 500°C.
- Tensiunile maxime apar în zona de contact între garnitură și corpul autoclavei, acestea încadrându-se în limita de curgere a materialului. La

- modificarea unghiului de înclinare a garniturii care realizează etansarea, se observă o modificare a tensiunilor.
- Deformațiile maxime rezultate în urma simularilor numerice la diferite temperaturi și presiuni relevă faptul ca acestea apar în garnitura de etansare.
- În urma analizei am constată că dacă se depășește valoarea presiunii de 250 MPa se ating valori mari ale tensiunilor cauzând o posibilă cedare în exploatare a autoclavei, sau nerealizarea etanseității datorită pierderilor de presiune care pot să apară.

7.2. Perspective de viitor

Concluziile temei de doctorat au subliniat că acest domeniu este actual și de interes, deschizând noi direcții de cercetare pentru materialele cu structură delafossitică soichiometrică/ non-stoichiometrică pe baza de Cu și nu numai, pentru aplicații termoelectrice și optice

1. Continuarea studiului proprietăților fizico-chimice ale fazei 2H, deoarece această fază stabilă a fost obținută pentru prima dată în cadrul acestei teze.
2. Studiul efectului dimensiunilor cristalitelor (nano-micro), în cazul fazei 3R asupra proprietăților magnetice și termoelectrice.
3. Obținerea de monocristale de 2H și 3R prin metoda hidrotermală, și studiul anizotropiei asupra proprietăților termoelectrice.
4. Analiza XPS a compusului $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, în vederea verificării raportului stoichiometric/ non-stoichiometric.
5. Studiul comparativ al efectului stării de oxidare a precursorului pentru Co ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, Co^{3+}), asupra proprietăților magnetice și electrice
6. Studiul evoluției excesului de oxigen din soluția hidrotermală în funcție de parametrii specifici hidrotermali (pH-ul, temperatura, presiunea).
7. Studiu evoluției figurii de merit pentru un generator termoelectric, modificând forma și dimensiunile joncțiunilor p - n, cu ajutorul programului ANSYS.
8. Studiul transferului de căldură și fluxul de fluid în condiții supercritice.
9. Studiul influenței fluxului de fluid asupra germenilor.

BIBLIOGRAFIE

- [1] M. Amamia, S. Smaria, K. Tayeba, P. Strobelb, A. B. Salaha, *Materials Chemistry and Physics*, **128** (2011), p. 298–302.
- [2] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, **1** (1995), ISBN: 0849301467, 720pp.
- [3] G. J. Snyder, T. Ursell, *Physical Review Letters*, **91** (2003), 148301.
- [4] J. Li, W. Liu, L. Zhao, M. Zhou, *NPG Asia Mater*, **2** (2010), p. 152–158.
- [5] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7** (2008), p. 105–114.
- [6] A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, A. Harnwungmoung, H. Muta, S. Yamanaka, *J. Alloy Compd.*, **496** (2010), p. 53–55.
- [7] H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto, *J. Inorg. Chem.*, **47** (2008), p. 8429–8436.
- [8] D. Kenfau, D. Chateigner, M. Gomina, J. G. Noudem, *J. Alloy Compd.*, **490** (2010), p. 472–479.
- [9] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011), 4588–4594.
- [10] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B*, **56** (1997), pp. R12685–R12687.
- [11] K. Park, K. Y. Ko, W. S. Seo, *Journal of the European Ceramic Society*, **25** (2005), p. 2219–2222.
- [12] T. Kurotori, S. Sugihara, *Matter Trans.*, **46**, (2005), p. 1462–1465.
- [13] T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **72**, (2005), DOI: 10.1103/PhysRevB.72.144403.
- [14] Y. One, K. Sako, T. Nozaki, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, (2007), p. 1071–1075.
- [15] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, **IOP Publishing, Bristol** (1995), ISBN 0750303220, 9780750303224, 385 pp.
- [16] R. G. Gordon, *MRS Bull.*, **25** (2000), p. 52–57.
- [17] T. Arnold, D. J. Payne, A. Bourlange, J. P. Hu, R. G. Egdell, *Physical Review B*, **79**, (2009), 075102.
- [18] K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2008), p. 439–448.
- [19] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S. H. Wei, C. Korber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 167402.
- [20] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **61** (2000), p. 15019–15027.
- [21] A. P. Ramirez, *Science*, **315** (2007), p. 1377–1378.
- [22] T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Hosono, *J. Electroceram.*, **17** (2006), p. 267–275.
- [23] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102** (1983), p. 1
- [24] C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Ronnow, M. S. Mattsson, M. Veszeli, G. Vaivars, *Sol. Energy*. **63** (1998). p. 199.

- [25] S. H. Lee, K. H. Hwang, S. K. Joo, *Electrochromic Materials* (the Electrochemical Society, Proc. 2nd international symposium Pennington, NJ), **290** (1994).
- [26] P. S. Lugg, S. Bommarito, J. Bailry, K. Budd, P. Cullen, K. Chen, L. C. Hardy, M. Nachbor, *Solid State Ionic Devices* (the Electrochemical Society, Proc. 13th international symposium Pennington, NJ), **284** (1999).
- [27] Y. Nakato, K. I. kai, K. Kawabe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **37** (1995), p. 323
- [28] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, **389** (1997), p. 939.
- [29] M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, D. P. Cann, *Thin Solid Films* **496** (2006), p. 146–156.
- [30] A. F. Rogers, *Am. J. Sci.*, **35** (1913), p. 290.
- [31] A. F. Rogers, *Am. Mineral.*, **7** (1922), p. 102.
- [32] W. Soller, A. J. Thompson, *Phys. Rev.*, **47** (1935), p. 644.
- [33] A. Pabst, *Am. Mineral.*, **31** (1946), p. 539.
- [34] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, **10** (1971), p. 713.
- [35] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* **10** (1971), p. 723
- [36] J. R. Monnier, M. J. Hanrahan, G. Apai, *J. Catal. A*, **92** (1985), p. 119–126.
- [37] J. Christopher, C. S. Swamy, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992), p. 1353–1356.
- [38] D. Xiong, W. Znahg, X. Zeng, Z. Xu, W. Chen, *ChemSusChem*, (2013) **doi: 10.1002/cssc.201300265**
- [39] A. Jacob, C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, J. P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, M. Elaati, *Solid State Commun.*, **103** (1997), p. 529–532.
- [40] T. Nagaura, *Prog. Batteries Solar Cells*, **4** (1982), p. 105–107.
- [41] X. G. Zheng, K. Taniguchi, A. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004), p. 1728–1729.
- [42] S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, *Sensors and Actuators B*, **143** (2009), p. 119–123.
- [43] T. W. Chiu, Y. C. Yang, A. C. Yeh, Y. P. Wang, Y. W. Feng, *Vacuum* **87** (2013), p. 174–177
- [44] X. Qiu, M. Liu, K. Sunada, M. Miyauchi, K. Hashimoto, *Chem. Commun.*, **48** (2012), p. 7365–7367
- [45] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, *Inorg. Chem.* **10** (1971), p. 719.
- [46] [58] J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager, R.L. Hoffman, *Thin Solid Films*, **411** (2002), p. 119.
- [47] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* **10** (1971), p. 723.
- [48] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, *Inorg. Chem.* **10** (1971), p. 719.
- [49] A. Wichainchai, P. Dordor, J. P. Doumerc, M. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Ammar, *J. Solid State Chem.* **74** (1988), p. 126.
- [50] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B 25** (1969), p. 925.
- [51] B. U. Kohler, M. Jansen, *Z., Anorg. Allg. Chem.*, **543** (1986), p. 73.
- [52] K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, *Phys. Rev.*, **B 56** (1997), p. 3457.
- [53] M. Shimode, Y. Hayashi, M. Sasaki, K. Mukaida, *Mater. Trans.*, **41** (2000), p. 1111.

- [54] J. Li, A. F. T. Yokochi, A. W. Sleight, *Solid State Sci.*, **6** (2004), p. 831.
- [55] A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, *J. Phys. Chem.*, **B 103** (1999), p. 8060.
- [56] A. Jacob, C. Parent, P. Boutinaud, G. L. Flem, J. P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, M. Elaamani, *Solid State Commun.* **103** (1997), p. 529.
- [57] M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, H. Takei, *Phys. B Condens. Matter*, **245** (1998), p. 157.
- [58] J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager, R.L. Hoffman, *Thin Solid Films*, **411** (2002), p. 119.
- [59] R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001), p. 265.
- [60] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1998), p. 1036
- [61] A. Wichainchai, P. Dordor, J. P. Doumerc, M. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Ammar, *J. Solid State Chem.*, **74** (1988), p. 126.
- [62] M. S. Lee, Y. T. Kim, D. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001), p. 2028.
- [63] B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. Shahriari, A. Barnabe, D. Ko, K. Poppelmeier, *Chem. Mater.*, **16** (2004), p. 5616.
- [64] H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26** (2001), p. 997.
- [65] H. Gong, Y. Wang, Y. Luo, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000), p. 3959.
- [66] R. E. Stauber, P. A. Parilla, J. D. Perkins, D. S. Ginley, *Mater. Res. Soc. Symp.*, **623** (2000), p. 265-270.
- [67] A. N. Banerjee, R. Maity, P. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, *Thin Solid Films* **474** (2005), p. 261.
- [68] F. A. Benko, F. P. Koffyberg, *Mater. Res. Bull.*, **21** (1986), p. 753.
- [69] R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, J. Tate, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001), p. 8022.
- [70] F. A. Benko, F. P. Koffyberg, *J. Phys. Chem. Solids*, **48** (1987), p. 431.
- [71] P. Dordor, J. P. Chaminade, A. Wichainchai, M. Marquestaut, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **75** (1988), p. 105.
- [72] F. A. Benko, F. P. Koffyberg, *Phys. Status Solidi, A. Appl. Res.*, **94** (1986), p.231.
- [73] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, *J. Electroceram.*, **4** (2000), p. 407.
- [74] H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26** (2001), p. 997.
- [75] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001), p. 1790.
- [76] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, H. Hosono, *Int. J. Mod. Phys.*, **B 16** (2002), p. 173.
- [77] Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh, T. Yotsuya, *Thin Solid Films*, **445** (2003), p. 294.
- [78] O. Porat, I. Riess, *Solid State Ionics*, **81** (1995), p. 29.
- [79] H. Yanagi, S. I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, *J. Appl. Phys.*, **88** (2000), p. 4159.
- [80] H. Yagi, W. S. Seo, K. Koumoto, *Key Eng. Mater.*, **63** (2000), p. 181-182.
- [81] S. K. Sharma, P. K. Kushwaha, V. K. Srivastava, S. D. Bhatt, R. V. Jasra; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** (2007), p. 4856.

- [82] R. B. Gall, N. A. Ashmore, M. A. Marquardt, X. Tan, D. P. Cann, *J. Alloys Compd.*, **391** (2005), p. 262.
- [83] M. Amami, F. Jlaiel, P. Strobel, A. Ben Salah, *Materials Science and Engineering* **13** (2010) 012001.
- [84] D. Li, X. Fang, W. Dong, Z. Deng, R. Tao, S. Zhou, J. Wang, T. Wang, Y. Zhao, X. Zhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 055009
- [85] Y. Sun, T. Wei, X. J. Xu, Y. H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), p. 643.
- [86] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), p. 1583.
- [87] A. Mavrokefalos, M. T. Pettes, F. Zhou, L. Shi, *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (2007), 034901.
- [88] T. M. Tritt, *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, (2002) ISBN: 0-08-043152-6, p. 1-11
- [89] A. F. Ioffe, Infosearch limited, **London**, (1957), pp. 184.
- [90] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007), p. 5226-5229
- [91] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, **DOI:10.1109/ICT.2007.4569449** (2007), ISBN-1-4244-2263-0/08, p. 167-170.
- [92] K., HAYASHI, K., SATO, T., NOZAKI, T., KAJITANI, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 1, (2008), p. 59-63.
- [93] D. Li, X. Fang, A. Zhao, Z. Deng, W. Dong, R. Tao, *Vacuum*, **84**, 6, (2010), p. 851-856.
- [94] D Li, X. Fang, Z. Deng, W. Dong, R. Tao, S. Zhou, J. Wang, T. Wang, Y. Zhao, X. Zhu, *Characteristics, Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 1-2, (2009), p. 462-467.
- [95] M. Shimode, M. Sasaki, K. Mukaida, *J. Solid State Chem.*, **151** (2000), p. 16.
- [96] J. E. Clayton, D. P. Cann, N. Ashmore, *Thin Solid Films*, **411** (2002), p. 140.
- [97] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1998), p. 1036.
- [98] W. C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabe, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater*, **18** (2006), 7-20.
- [99] G. C. Kennedy, *Amer. J. Sci.* **248** (1950), p. 540.
- [100] W. Wolski, E. Wolska, J. Kaczmarek, P. Piszora; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **48**, (1997), p. 247.
- [101] H. Li, Minel J. Braun, C. Xing, *Journal of Crystal Growth*, **289** (2006), p. 207-216
- [102] R. A. Laudise, J. W. Nielsen, *Solid State Phys*, **12** (1961), p. 149.
- [103] K. Byrappa, *Hydrothermal growth of crystals*. In: Hurler DTJ (ed) *Handbook of crystal growth*. **Elsevier, North-Holland**, (1994), p. 465
- [104] A. N. Lobechev, Consultant bureau, **New York** (1973), p. 225-240
- [105] H. Li, E. A. Evans, G. X. Wang, *Journal of Crystal Growth* **275** (2005), p. 561-571.
- [106] V. A. Kuznetsov, A. N. Lobachev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **174** (1973), p. 775.
- [107] V. A. Klipov, N. N. Shmakov, *Proceedings of the 45th annual symposium on frequency control*, **DOI: 10.1109/FREQ.1991.145884** (1991), ISSN 0-87942-658-6, p. 29-36
- [108] B. Roux, O. Louchart, O. Terhmina, *J. Phys. IV*, **4** (1994), p. C2-3.
- [109] H. Li, C. Xing, M. J. Braun, *Heat Mass Transfer*, **43** (2007), p. 1201-1211.
- [110] H. Li, G. X. Wang, E. A. Evans, *J. Cryst. Growth*, **271** (2004), p. 257-267.

- [111] A. Chatterjee, V. Prasad, D. Sun, Numer. Heat Transfer A, **37** 8 (2000), p. 823–843.
- [112] Q. S. Chen, S. Pendurti, V. Prasad, J. of Materials Sci. **4** 15 (2006), p. 1409–1414.
- [113] V. N. Popov, Y. S. Tsvinskaya, T. B. Bekker, K. A. Kokh, A. E. Kokh, J. of Crystal Growth **289** 2 (2006), p. 652–658.
- [114] Y. Masuda, A. Suzuki, Y. Mikawa, V. Chani, C. Yokoyama, T. Tsukada, J. of Thermal Sci. and Tech. **3** 3 (2008), p. 540–551.
- [115] Y. Masuda, A. Suzuki, Y. Mikawa, Y. Kagamitani, T. Ishiguro, C. Yokoyama, T. Tsukada, J. of Heat and Mass Transfer **53** 5–6 (2010), p. 940–943
- [116] H. Li , C. Xing, M.J. Braun, Heat Mass Transfer, **44** (2008), p.1141–1151.
- [117] J. C Chai, S. V Patankar, Numer. Heat Transfer A, **24** (1993),p. 67–87.
- [118] Y. Zhou, R. Zhang, I. Staroselsky, H. Chen, J. Heat Mass Transfer, **47** (2004), p. 4869–4879.
- [119] D. Bally, L. Benes, R. Manaila, **Ed. Tehnică București**, (1972)
- [120] ***http://www.charfac.umn.edu/instruments/sem_primer.pdf
- [121] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, 3rd ed, **Kluwer/Plenum**, (2003)
- [122] D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, Microscopie electronic de baleiaj si aplicatii, **Editura Agir,Bucuresti**, (2005).
- [123] K. Jansen, Microporous Materials, **22** (1998), p. 531.
- [124] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray, Ed. Third, **Springer Science**, (2003).
- [125] L. A. Bendersky, F. W. Gayle, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., **106** (2001).
- [126] J. C. H. Spence, Experimental high-resolution electron microscopy. New York: **Oxford U.Press**. (1998).
- [127] S. Tassan, G. M. Ferrari, J. Plankton Res. , **24** (2002), p. 757.
- [128] S. Vahur, A. Teearu, I. Leito; Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **75** (2010), p. 1061.
- [129] ***<http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>.
- [130] **Operator’s Manual Q-Scope™ 250/350/400/850, Quesant Instrument Corporation, April 2002.**
- [131] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett., **56** 9 (1986),p. 930.
- [132] J. G. Franz, Reviews of Modern Physics, **75** (2003), p. 949.
- [133] G. F. Zou, H. Li, Y. J. Zhang, K. Xiong, Y. T. Qian, Nanotechnology **17** (2006), p. 313.
- [134] K. Byrappa, T. Adschiri, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **53** (2007), p. 117.
- [135] S. Zhou, X. Fang, Z. Deng , D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, X. Zhu, Journal of Crystal Growth **310** (2008), p. 5375–5379.
- [136] H. Xu, T. Lou, Y. Li, Inorganic Chemistry Communications, **7** (2004), p. 666–668.
- [137] C. Milton, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, **17** (1976), p. 887.
- [138] R. Carvajal, J. Physica B, **192** (1993), p. 55-69.
- [139] M. Miclau, **D. Ursu**, S. Kumar, I. Grozescu, J. Nanopart. Res., **14** (2012), p. 1110.

- [140] **D. Ursu**, M. Miclău, I. Grozescu, Physics Conference TIM-11, Timisoara, **ISBN: 978-973125-354-1** (2011), p.82.
- [141] E. Klockow, W. Eysel, Mineral. Petrogr. Institut, Univ. Heidelberg, West Germany., **ICDD Grant-in-Aid**, (1988)
- [142] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Corros.Sci., **39** (1997), p. 43.
- [143] R. Shannon, D. Rogers, C. Prewitt, Inorg. Chem., **10** (1971), p. 719.
- [144] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, S. Takata, J. Cryst. Growth, **117**, (1992), p. 370.
- [145] H. Borchert, E. V. Shevchenko, A. Robert, I. M. A. Kornowski, G. Grübel, H. Weller, Langmuir, **21** 5 (2005), p. 1931–1936.
- [146] O. Crottaz, F. Kubel, H. Schmid, J. Solid State Chem., **122** (1996), p.247
- [147] **D. Ursu**, M. Miclău, I. Grozescu, 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, MOLDOVA, **ISBN: 978-9975-66-290-1** (2012), p. 232.
- [148] T. Sato, K. Sue, M. Suzuki, S. Tanaka, A. K. Nakamura, K. Saitoh, K. Aida, T. Hiaki, J. Supercritical Fluids, **46** (2008), p. 173-177.
- [149] L. N. Var'yash, V. I. Rekharskii, **Geokhimiya** (1981), p. 683-688.
- [150] L. N. Var'yash, V. I. Rekharskii, **Geokhimiya** (1981), p. 1003-1008.
- [151] J. L. Allen, K. R. Poeppelmeier, Polyhedron, **13** (1994), p. 1301.
- [152] M. Miclău, **D. Ursu**, S. Kumar, I. Grozescu, 4th International Symposium on Structure Property Relationships in Solid State Materials Bordeaux, France, (2012), p. 80.
- [153] G. Brachtel, M. Jansen, Cryst. Struct. Commun., **10** 1 (1981), p. 173–174.
- [154] W. C. Sheets, E. S. Stampler, M. I. Bertoni, M. Sasaki, T. J. Marks, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, Inorg. Chem, **47** (2008), p. 2696-2705.
- [155] G. Van Tendeloo, O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol-Chaillout, P. Bordet, **156** (2001), p. 428-436.
- [156] J. R. Monnier, M. J. Hanrahan, G. A. Apai, J. Catal., **92** (1985), p.119-126.
- [157] W. C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabé, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, Chem. Mater., **18** (2006), p. 7–20.
- [158] D. Li, X. D. Fang, Z. H. Deng, W. W. Dong, R. H. Ta, S. Zhou, J. M. Wang, T. Wang, Y. P. Zha, X. B. Zhu, Journal of Alloys and Compounds **486** (2009), p. 462.
- [159] **D. Ursu**, M. Miclău, I. Grozescu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **15**, 7-8, (2013), p. 768-773
- [160] T. W. Chiu, S. W. Tsai, Y. P. Wang, K. H. Hsu, Ceramics International, **38** (2012), p. 673–S676.
- [161] K. T. Jacob, G. M. Kale, G. N. K. Iyengar, J. Mater. Sci. **21** (1986), p. 2753–2758.
- [162] L. WALTER-LEVY, M. GOREAUD, Bull. Soc. Chim. Fr. **3**, 1 (1973), p. 830.
- [163] H. Gleiter, N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers, H. Lilholt, (eds. Deformation of Polycrystals, **2nd RisoSymp. Riso National Laboratory, Roskilde**, (1980), p. 15.
- [164] D. C. Hague, M. J. Mayo, J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997), p.149-156.
- [165] J. Kantersat, U. Eisele, J. Rödel, Acta Mater., **48** (2000), p. 1239–1246.
- [166] **D. Ursu**, M. Miclău, Thermal stability of nanocrystalline 3R-CuCrO₂, **trimis spre publicare**, J. Journal of Nanoparticle Research (2013).
- [167] H. Wang, X. Xiang, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, Applied Surface Science, 255 (2009), p. 6945–6952.

- [168] M. Stefanescu, M. Barbu, T. Vlase, P. Barvinschi, L. B. Tudoran, M. Stoia, *Thermochimica Acta*, **526** (2011), p. 130–136.
- [169] B. M. Zied-Abu, *Appl. Catal. A: Gen*, **198** (2000), p.139-153.
- [170] Athawale, A A, Desai, P A (2011) Silver doped lanthanum chromites by microwave combustion method *Ceramics International* 37:3037–3043.
- [171] J. Liu, Z. Zhao, C. M. Xu, A. J. Duan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **78** (2008), p. 61–72.
- [172] I. Platzman, R. Brenner, H. Haick, R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008), p. 1101-1108.
- [173] G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. M. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **16** (1973), p. 1675-1683.
- [174] P. G. Harrison, N. C. Lloyd, W. Daniell, *J. Phys. Chem.*, **B102** (1998), p. 10672-10679.
- [175] N. E. Fouad, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60** (2000), p. 541-547.
- [176] K. T. Jacob, G. M. Kale, G. N. K. Iyengar, *Journal of Materials Science* **21** 275(1986), p. 3-2758.
- [177] V. Kapaklis, P. Pouloupoulos, V. Karoutsos, Th. Manouras, C. Politis, *Thin Solid Films*, **510** (2006), p. 138-142.
- [178] P. Kubelka, F. Munk, *Zh. Tekh. Fiz.*, **12** (1931), p. 593.
- [179] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, **38** (1931), p. 448.
- [180] S. Götzendörfer, C. Polenzky, S. Ulrich, P. Löbmann, *Thin Solid Films* **518** (2009), p. 1153–1156
- [181] D. Li, X. Fang, Z. Deng, S. Zhou, R. Tao, W. Dong, T. Wang, Y. Zhao, G. Meng, X. Zhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (2007), p. 4910.
- [182] P. W. Sadik, M. Ivill, V. Craciun, D. P. Norton, *Thin Solid Films* **517** (2009), p. 3211.
- [183] J. Wang, P. Zheng, D. Li, Z. Deng, W. Dong, R. Tao, X. Fang, *J. Alloys Compd.* **509** (2011), p. 5715.
- [184] Y. Wang, Y. Gu, T. Wang, W. Shi, *J. Alloys Compd.* **509** (2011), p. 5897.
- [185] H. F. Jiang , X. B. Zhu , H. C. Lei, G. Li, Z. R. Yang, W. H. Song , J. M. Dai, Y. P. Sun, Y. K. Fu, *Thin Solid Films*, **519** (2011), p. 2559–2563.
- [186] M. S. Lee, T. Y. Kim, D. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001), p. 2028.
- [187] B. J. Ingram, M. I. Bertoni, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, *Thin Solid Films*, **486** (2005), p. 86.
- [188] J. Li, A. F. T. Yokochi, A. W. Sleight, *Solid State Sci.*, **6** (2004), p. 831.
- [189] E. Mugnier, A. Barnabe, P. Tailhades, *Solid State Ionics*, **177** (2006), p 607.
- [190] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides an Introduction to Their Electrical Structure and Properties*. Clarendon Press, Oxford, **ISBN-13: 978-0198552048** (1995).
- [191] D. Ko, J. J. Urban, C. B. Murray, *J. Nano Lett.*, **10** (2010), p. 1842-1847.
- [192] H. F. Jiang, X. B. Zhua, H. C. Lei , G. Lia, Z. R. Yanga, W. H. Songa, J. M. Daia, Y. P. Suna, Y. K. Fuc. *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011), p. 1768–1773.
- [193] Y. Takehi, K. Satoh, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, *Vacuum* **84** (2009), p. 618.
- [194] A. Maignan, V. Eyert, C. Martin, S. Kremer, R. Fresard, D. Pelloquin, *Physical Review*, **80** (2009), 115103.

- [195] R. Manoj, M. Nisha, K.A. Vanaja, M.K. Jayaraj, *Bulletin of Materials Science*, **31** (2008), p. 49.
- [196] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46** (2007), p. 5226.
- [197] S. Y. Zheng, G. S. Jiang, J. R. Su, C. F. Zhu, *Materials Letters* **60** (2006), p. 3871–3873.
- [198] M. Amami, F. Jlaiel, P. Strobel, S. Ben, *Materials Research Bulletin* **46** (2011), p. 1729–1733.
- [199] Y. F. Wang, Y. J. Gu, T. Wang, W. Z. Shi, *J. Sol Gel Sci. Technol.*, DOI **10.1007/s10971-011-2487-7** (2011), p. 1-6.
- [200] D. O. Scanlon, K. G. Godinho, B. J. Morgan, G. W. Watson, *Journal of Chemical Physics* **132** (2010), 024707
- [201] J. Li, A. F. T. Yokochi, A. W. Sleight, *Solid State Sciences*, **6** (2004), p. 831.
- [202] I. M. Kolthoff, J. F. Coetzee. *J. Am. Chem. Soc.*, **79** 9 (1957), p. 1852-1858
- [203] H. Wanga, Z. Wang, H. Hong, Y. Yin, *Materials Chemistry and Physics* **124** (2010), p. 791–794.
- [204] C. Aydın, M. S. AbdEl sadek, KaiboZheng ,I. S.Yahia, F. Yakuphanoglu, *Optics & Laser Technology*, **48** (2013), p. 447–452.
- [205] F. Lin, W. Shi, A. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, **529** (2012), p. 21–24
- [206] **D. Ursu**, M. Miclău, R. Banica, I. Grozescu, *Phys. Scr.* **T154** (2013) 000000 (4pp), acceptat spre publicare.
- [207] L. K. Bagala, J. Y. Patila, I. S. Mullab, S. S. Suryavanshia, *Ceramics International*, **38** 8 (2012), p. 6171–6179.
- [208] A. Maignan, C. Martin, R. Frésard, V. Eyert, E. Guilmeau, S. Hébert , M. Poienar, D. Pelloquin, *Solid State Communications*, **149** (2009), p. 962-967.
- [209] H. Julian Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York **ISBN 978-3-642-00715-6** (2010), DOI 10.1007/978-3-642-00716-3.
- [210] G. Thomas, *Nature*, **389** (1997), p. 907.
- [211] B. J. Ingram, T. O. Mason, R. Asahi, K. T. Park, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **64** (2001), 155114.
- [212] A. Barnabé, E. Mugnier, L. Presmanes, P. Tailhades, *Mater. Lett.*, **60** (2006), 3468.
- [213] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.*, **25** (2000), p. 28–36.
- [214] A. N. Banerjee, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **89** (2005), p. 75–83.
- [215] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), p. 855.
- [216] S. L. T. Andersson, R. F. Howe, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989), p. 4913.
- [217] S. Seki, Y. Onose, Y. Tokura, *Physical Review Letters*, **101** (2008), 067204.
- [218] T. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi, *Physical Review B*, **78** (2008), 140401.
- [219] L. Shijun, L. Li, K. F. Wang, S. Z. Li, X. W. Dong, Z. B. Yan, J. M. Liu, *Journal of Thin Solid Films*, **518** (2010), p. 50–53.
- [220] I. Grozescu, **D. Ursu**, R. Gurgu, *Instalație și procedeu pentru simularea curgerii fluidelor în autoclave pentru creșterea hidrotermală a cristalelor*, înregistrat OSIM, nr A/00159/12,03,2013
- [221] A. J. Reynolds, *Curgeri Turbulente în Tehnica*, ed. **E. Tehnica, Bucuresti**, (1982).

- [222] H. H. Bruun, Hot Wire Anemometry-Principles and signal processing **ed. O. S. Publication**, (1995)
- [223] I. Nastase, C. Croitoru. Metode moderne de diagnostic al curgerilor în încăperi. Măsurarea vitezelor cu Imagini de Particule (PIV). În Conferința Instalațiile pentru construcții și confortul ambiental, **Ediția a VIII-a, Timișoara**. (2009)
- [224] A. Melling, Measurement Science and Technology, **8** 12 (1997), p. 1406.
- [225] **Sthamas3D 1.5 Documentation, Fraunhofer Institute for Integrated Circuits, Erlangen, Germany (2002).**
- [226] D. Vizman, O. Grabner, G. Mueller, Journal of Crystal Growth **233** (2001), p. 687-698.
- [227] D. Vizman, I. Nicoara, G. Mueller, Journal of Crystal Growth **212** (2000), p. 334-339.
- [228] D. Vizman, J. Friedrich, G. Mueller, Journal of Crystal Growth **303** (2007), p. 231-235.
- [229] R. A. Laudise, The Growth of Single Crystals, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., **7** (1970).
- [230] H. Hiromichi, H. Yukiya, Materials, **3** (2010), p. 3794-3817.
- [231] H. Hayashi, K. Torii, J. Mater. Chem., **12** (2002), p. 3671-3676.
- [232] I. Miron, **D. Ursu**, M. Miclau, I. Grozescu, Phys. Scr. **T149** (2012) 014061, doi:10.1088/00318949
- [233] D. Zhao, E. Han, X. Wu, H Guan, Mater. Lett., **60** (2006), pp. 3544-3547.
- [234] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai. Mater. Lett., **59** (2005), p. 1387-1390.
- [235] **D. Ursu**, N. Pasca, I. Grozescu, Nonconventional technologies review, **8** 2 (2013), p. 102-106.
- [236] Y. N. V. Santhosh Kumar, M. V. Teja, Journal of Mechanical and Industrial Engineering, **1** (2012), p. 97-100.
- [237] *****www.matweb.com**, "MatWeb, Your Source for Materials Information,"
- [238] N. Faur, Elemente finite.Fundamente, **Editura Politehnica , Timisoara**, (2002).

ANEXA 1

Proiectarea și construcția autoclavei

Autoclava de laborator necesară realizării presiunilor și temperaturilor, impuse de procesele ce se aplică la obținerea materialelor sub forma de pulbere, cu un control riguros al parametrilor de creștere, trebuie să satisfacă anumite condiții fizico- chimice de rezistență mecanică și de rezistență selectivă la agenți corozivi.

Autoclava cu ajutorul căreia am derulat experimentele la temperaturi și presiuni înalte (figura 1) a fost proiectată în cadrul tezei de doctorat și realizată în atelierul de prototipuri al Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara. Din punct de vedere al rezistenței mecanice , autoclava trebuie să permită realizarea unor presiuni de ordinul miilor de atmosfere la temperaturi de sute de grade Celsius, pentru a putea baleea întreaga plajă de condiții termodinamice, cu cicluri repetate de încălzire-răcire, astfel să fie inert din punct de vedere chimic pentru variații ale mineralizatorilor utilizați, iar sistemul de închidere, deschidere și ermetizare metal pe metal să fie fiabil și ușor de operat.

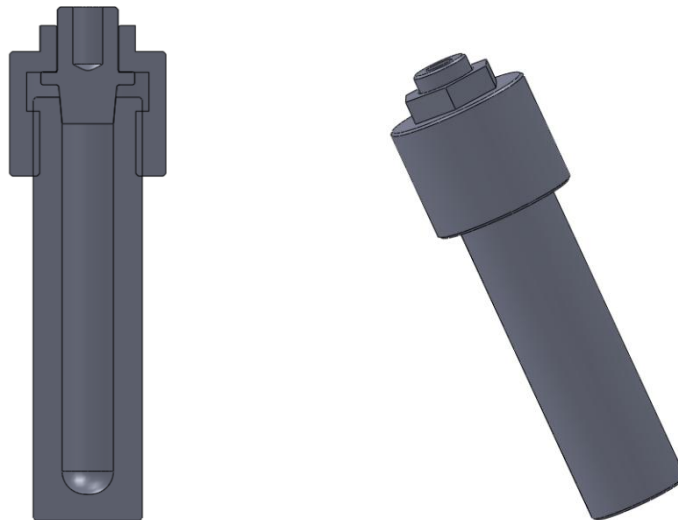


Figura 1. Autoclava de laborator pentru temperaturi și presiuni înalte

În consecință la proiectarea autoclavei s-a ținut cont de tipul de material care a fost ales cu o foarte mare precauție. Materialul din care a fost executată autoclave este 12NiCr250, oțel refractar (austenitic) cu următoarele caracteristici:

- Rezistența la tracțiune	$R_m=655 \text{ N/mm}^2$
- Limita de curgere	$R_{p0.2}=275 \text{ N/mm}^2$
- Densitatea	$\rho=8000 \text{ kg/m}^3$
- Modul de elasticitatea la temperatura de 20°C	$E_{20}=200 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$
- Coeficient dilatare termică	$\alpha_d=17 \cdot 10^{-6} \text{ mm/m}^\circ\text{C}$
- Conduct termică la temperatura de 20°C	$\lambda=15 \text{ W/m}^\circ\text{C}$

1. Calculul de rezistență a autoclavei

1.1. Date de intrare

Diametrul interior al autoclavei	$d_i= 20 \text{ mm}$
Diametrul exterior al autoclavei	$d_e= 42 \text{ mm}$
Temperatura maximă	$T_{\max}= 450^\circ\text{C}$
Presiunea maximă	$p_{\max}= 150 \text{ N/mm}^2$
Lungimea maximă a autoclavei	$L= 163 \text{ mm}$

1.2. Calculul tensiunilor echivalente datorită presiunii interioare

Calculul tensiuni echivalente se face conform teoriei a-III-a de rupere. Pentru un corp cilindric supus la presiune interioara tensiunea echivalenta este:

$$\sigma_{ei} = \sigma_{ii} - \sigma_{ri}; \sigma_{ei} < \sigma_a$$

Tensiunile circumferentiale la fața interioară

$$\sigma_{ii} = p_{\max} \frac{r_i^2 + r_e^2}{r_e^2 - r_i^2} = 238 \text{ N/mm}^2$$

Tensiunile radiale la fața interioară

$$\sigma_{ri} = -p_{\max} = -150 \text{ N/mm}^2$$

Tensiunile radiale la fața interioară

$$\sigma_{li} = \frac{r_e^2}{r_e^2 - r_i^2} = 1.3 \text{ N/mm}^2$$

Tensiunea echivalentă la fața interioară

$$\sigma_{ei} = \sigma_{ii} - \sigma_{ri} = 388 \text{ N/mm}^2 < \sigma_a$$

1.3. Analiza la solicitarea ciclică a corpului tubular cilindric

Tensiunea alternativă echivalentă se calculează cu relația

$$f_{\text{alt}} = \frac{f_{ij}}{2}$$

$$f_{ij} = \sigma_i - \sigma_j$$

i, j - reprezintă indicii pentru direcțiile principale ale tensiunilor

Intrucât diferența $\sigma_i - \sigma_j$ reprezintă chiar tensiunea echivalentă calculată după teoria a-III-a de rupere se poate scrie:

$$f_{\text{alt}} = \frac{\sigma_{ei}}{2} = 194 \text{ N/mm}^2 < \sigma_a$$

2. Calculul de verificare al filetului

2.1. Date de intrare

În construcția autoclavei s-a utilizat un filet metric M42 cu pasul de 2 mm.

Diametrul nominal al filetului	$d=42 \text{ mm}$
Pasul filetului	$p=3 \text{ mm}$
Diametrul inferior al filetului surubului	$d_1=d-1.5p=37.5 \text{ mm}$
Diametrul mediu al flancurilor filetului surubului	$d_2=d-0,75p=39.75 \text{ mm}$
Înălțimea profilului nominal al filetului	$H=1.5878p=4.7934 \text{ mm}$
Înălțimea reală a filetului	$H_1=0,75p=2.25 \text{ mm}$
Înălțimea zonelor de contact a flacurilor filetului	$h_3=0,86777p=1.6033 \text{ mm}$
Diametrul interior al filetului	$d_3=d-2h_3=36.7934 \text{ mm}$

2.2. Verificarea condiției de autoblocare

Dacă unghiul de înclinare al elicei filetului este destul de mare, capacul autoclavei se poate deșuruba sub sarcină. Pentru ca acest fenomen să nu apară trebuie îndeplinită condiția:

$$\beta \leq \varphi'$$

$\beta [^\circ]$ - reprezintă unghiul de înclinare al elicei pe cilindrul de diametrul d_2

$$\beta_m = \text{atan}\left(\frac{p}{\pi d_2}\right) = 1.37^\circ$$

Luând ca și coeficient de frecare pentru cuplul de material $\mu=0,15$, iar unghiul flancului active $\alpha_1=3$, atunci unghiul convențional de frecare este:

$$\varphi = \text{atan}\left(\frac{\mu}{\cos \alpha_1}\right) = 8,54$$

În urma calculului condiția $\beta \leq \varphi$ a fost îndeplinită.

2.3. Determinarea forței de prestrângere

$$F_0 = 0.5 R_{0.2} \frac{\pi d_1^2}{4} = 15186.5 \text{ daN/mm}^2$$

0.5- coeficient de siguranță

2.4. Momentul necesar pentru strângerea surubului

$$M_{\text{tot}} = \frac{F_0 d_2 \tan(\beta_m + \varphi)}{2 + (\mu d_2)} = 79947.1 \text{ daN/mm}^2$$

2.5. Forța care trebuie aplicată la cheie

Pentru strângerea capacului autoclavei s-a utilizat o cheie specială a cărei lungime este de 1000mm.

$$F_{\text{cheie}} = \frac{M_{\text{tot}}}{L_{\text{cheie}}} = 800 \text{ N/mm}^2$$

2.6. Calculul de verificare la solicitarea de strivire a filetului

F – forța maximă din interiorul autoclavei

$$F_{\text{max}} = p_{\text{max}} A = 47124 \text{ N/mm}^2$$

A – aria secțiunii sub presiune
z- 8 (numărul de spire)

$$\tau_s = \frac{F_{\text{max}}}{z \frac{\pi (d^2 - d_1^2)}{4}} = 21 \text{ N/mm}^2$$

2.7. Calculul de verificare la solicitarea de încovoiere a filetului

$$\tau_i = \frac{6 F_{\text{max}} \left(\frac{H_1}{2} + a_c \right)}{\pi d_2 d_1 h^2} = 17.5 \text{ N/mm}^2$$

$$h = 0.81p - 0.1\sqrt{p} = 2.256$$

$$a_c = 0.11777p = 0.353$$

2.8. Calculul de verificare la solicitarea de forfecare a filetului

$$\tau_f = \frac{F}{\pi z d_1 h} = 22.1 \text{ N/mm}^2$$

